

50376
1994
199

Cognu 20102 392
50376
1994
199

Numéro d'ordre:

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Spécialité: Spectrochimie, molécules, solides, réactivité

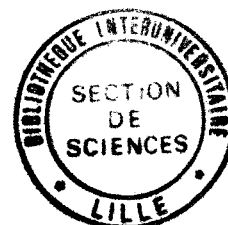
par

Dominique SURDYK

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE LA
DEGRADATION THERMIQUE DU DICHLOROMETHANE
DANS UNE FLAMME LAMINAIRE DE PREMELANGE
 $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$

Soutenue le 7 Juillet 1994 devant la Commission d'Examen

MM.	L-R.	SOCHET	Président
	D.	PUECHBERTY	Rapporteur
	C.	VOVELLE	Rapporteur
	P.	CARLIER	Examineur
	R.	MINETTI	Examineur
	J-F.	PAUWELS	Examineur
Mlle	E.	PONCELET	Examinatrice



*A mes parents,
A ma famille*

A mon épouse, Sandrine

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'Université des Sciences et Technologies de Lille au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (Unité de Recherche Associée au CNRS n° 876).

Je tiens tout d'abord, à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Louis - René Sochet, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur du Laboratoire pour l'accueil chaleureux qu'il a bien voulu m'accorder. Que Monsieur Sochet soit également assuré de ma profonde gratitude pour avoir accepté de présider le Jury.

Je suis également reconnaissant à Monsieur Daniel Puechberty, Professeur à l'Université de Rouen et Monsieur Christian Vovelle, Directeur de Recherche au CNRS à Orléans, de l'honneur qu'ils me font en acceptant d'être rapporteurs de ce travail.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Mademoiselle Elisabeth Poncelet, Ingénieur de l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, membre de l'association RECORD (Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets) et à Monsieur Patrick Carlier, Ingénieur d'étude et de recherche du groupe combustion à Gaz de France d'avoir bien voulu apporter leur concours à ce jury.

J'exprime ma sincère et amicale gratitude à Monsieur Jean - François Pauwels, Chargé de Recherche au CNRS et Directeur de ce travail pour l'amitié, la compétence, les conseils et le soutien qu'il a apportés tout au long de ce travail. Qu'il soit également remercié de l'expérience dont il m'a fait profiter tant du point de vue expérimental que du point de vue de la modélisation.

Qu'il me soit également permis de remercier M^{lle} Pascale Desgroux, Chargé de Recherche au CNRS, pour la réalisation des mesures optiques par Fluorescence Induite par Laser, Monsieur Rodolfe Minetti, Maître de Conférences, pour m'avoir initié à la recherche au cours de ma première année de thèse et pour sa participation à ce jury et Monsieur Michel Carlier, Maître de Conférences, pour m'avoir initié aux techniques informatiques. Leurs aides et leurs conseils m'ont toujours été précieux.

Ce travail de thèse n'aurait pu avoir lieu sans le soutien financier de l'Association RECORD. Que tous ceux qui ont apporté leurs concours à cette collaboration soient chaleureusement remerciés.

Je remercie tous les membres du laboratoire (chercheurs, enseignants, techniciens et étudiants) et les services techniques de l'UFR de Chimie des aides qu'ils m'ont apportées. Mon travail a été grandement facilité par Monsieur G. Maille, dans le travail du verre, par Messieurs H. Trullard, D. Claes et M. Clément, qui ont usiné des pièces mécaniques de notre appareillage, par Monsieur B. Lhoyez, dans les problèmes d'appareillage électronique et M^{lle} Valérie Berthe, pour son aide dans la frappe de ce manuscrit.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement Mademoiselle Mariska Lemenu, Monsieur Patrick Bartier et Monsieur Benoit Crunelle de l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

Cette étude entre dans le cadre d'un contrat entre l'association RE.CO.R.D (Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets) et trois laboratoires universitaires. Ces recherches visent à décrire les différentes étapes des processus physico-chimiques d'élimination de déchets organochlorés par incinération.

Le laboratoire Gestion des Risques et Environnement de l'Université de Mulhouse a été chargé d'étudier la dégradation thermique d'un composé solide l'hexachlorobenzène (Responsable Scientifique Lucien Delfosse).

Le laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Technologies de Lille a étudié la physico-chimie de dégradation thermique de deux composés chlorés liquides: l'hexachlorobutadiène à pression atmosphérique en présence d'un excès d'air (Responsable Scientifique Jean-Pierre Sawerysyn) et le dichlorométhane à basse pression dans une flamme de prémélange (Responsable Scientifique Jean- François Pauwels).

Le laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs du CNRS à Orléans a étudié l'influence de dérivés halogénés (HCl, CH₃Cl, CH₂Cl₂) sur la cinétique de combustion du méthane (Responsable Scientifique Christian Vovelle).

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION	7
---------------------	----------

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dégradation des composés organochlorés dans les flammes

Introduction	15
I. Travaux de Senkan et collaborateurs.	17
1. Dégradation des composés organochlorés à un atome de carbone	17
2. Dégradation des composés organochlorés à plusieurs atomes de carbone	29
II. Travaux de Cundy et collaborateurs.	31
III. Travaux de Puri et collaborateurs.	38
IV. Travaux de Bozzelli et collaborateurs.	39
Conclusion	41

CHAPITRE II: METHODE EXPERIMENTALE

I. Description du dispositif expérimental	45
1. Dispositif d'alimentation du brûleur	45
2. Brûleur à flamme plate	47
3. Système de prélèvement des échantillons gazeux	48
4. Circuit d'évacuation des gaz brûlés	49
5. Système d'analyse des échantillons	50

II. Caractéristiques des flammes	51
1. Caractérisation des flammes	51
2. Compositions et caractéristiques des flammes étudiées	53
III. Analyse des espèces moléculaires	55
1. Prélèvement et injection des échantillons	55
2. Identification des produits formés par chromatographie en Phase Gazeuse couplée à une analyse par Spectrométrie de masse (GC/MS).	56
3. Dispositif d'analyse chromatographique	59
a. Procédure expérimentale	59
b. Système d'acquisition des données chromatographiques	60
c. Espèces moléculaires mesurées dans les flammes étudiées	60
IV. Analyse des espèces labiles par Résonance Paramagnétique Electronique	63
1. Principe de la Résonance Paramagnétique Electronique	63
2. Appareillage de Résonance Paramagnétique Electronique	63
3. Etude spectroscopique des espèces paramagnétiques détectées.	64
a. Spectres de Résonance Paramagnétique Electronique des espèces labiles détectées.	64
a.1. Atome d'hydrogène H.	64
a.2. Atome d'oxygène O.	65
a.3. Atome de chlore Cl.	65
a.4. Molécule de dioxygène O ₂ .	66
a.5. Radical hydroxyle OH.	67
a.6. Molécule de monoxyde d'azote NO.	67
b. Choix des conditions spectroscopiques.	68
4. Mesure des fractions molaires en espèces paramagnétiques.	69
a. Expression de la concentration de spins.	69
b. Mesure des concentrations absolues.	71
V. Mesure du radical OH par Fluorescence Induite par Laser	73
1. Principe de la Fluorescence Induite par Laser.	73
2. Dispositif expérimental.	75
3. Obtention des profils quantitatifs.	76

VI. Mesure de la température par Thermocouple	78
1. Dispositif expérimental	78
2. Correction des températures	79
3. Influence de la présence de la sonde sur la température	83

CHAPITRE III: MODELISATION DES FLAMMES
Codes de calculs - Traitement des données

I. Différents codes de calcul utilisés	87
1. Structure de CHEMKIN II	88
2. Base de données thermodynamiques	89
3. Base de données de transport	92
4. Structure de PREMIX	92
a. Equations de conservation	92
b. Méthode de résolution numérique	94
II. Analyse de sensibilité	95
1. Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre	95
2. Analyse de sensibilité brute	95
3. Analyse des chemins réactionnels	95
III. Méthode adoptée pour l'analyse des flammes	96

CHAPITRE IV: RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. Profils de température	101
1. Influence du dichlorométhane sur la température	101
2. Choix des profils de température imposés pour la modélisation	102

II. Correction des profils expérimentaux de H₂O, HCl et H₂ ; Bilans matière	104
III. Correction des profils expérimentaux des espèces labiles H, O et Cl	106
1. Réactivité des espèces pendant la phase de prélèvement	106
2. Méthode d'extrapolation à pression nulle	111
a. Protocole expérimental	111
b. Influence des composés chlorés sur le comportement des espèces réactives dans la sonde	111
c. Modélisation du comportement des espèces réactives dans la sonde	111
d. Cas du radical hydroxyle OH	115
IV. Profils de fraction molaire des espèces détectées	115
1. Précision des résultats	115
2. Lissage des profils	115
3. Influence du dichlorométhane sur la flamme de méthane	115

CHAPITRE V: COMPARAISON EXPERIENCE - MODELISATION

I. Modélisation de la flamme CH₄/O₂/N₂	125
1. Mécanisme de combustion du méthane	125
a. Comparaison des modèles proposés dans la littérature.	125
b. Choix du modèle cinétique	130
2. Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés	131
II. Modélisation de la flamme CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂	134
1. Elaboration du modèle cinétique	134
2. Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés	136

CHAPITRE VI: ANALYSE DES CHEMINS REACTIONNELS

I. Consommation du méthane	153
II. Formation des intermédiaires à deux atomes de carbone	155
1. Rôle du radical méthyle CH_3	155
2. Réactions de l'éthane C_2H_6	157
3. Réactions de l'éthylène C_2H_4	159
4. Réactions de l'acétylène C_2H_2	161
III. Formation des intermédiaires à trois atomes de carbone	163
1. Réactions du propane C_3H_8	163
2. Réactions du propène C_3H_6	165
IV. Chemins réactionnels spécifiques aux composés chlorés	167
1. Réactions du dichlorométhane CH_2Cl_2	167
2. Réactions du monochlorométhane CH_3Cl	169
3. Réactions du chlorure de vinyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	170
4. Réactions du chlorure d'hydrogène HCl	172
V. Chemins réactionnels spécifiques aux espèces réactives H, O, OH et Cl	173
1. Réactions des espèces H, O et OH	174
2. Réactions de l'atome de Chlore Cl	178

CONCLUSION 181

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 183

Annexe I: Etalonnage des espèces moléculaires par chromatographie en phase gazeuse.

Annexe II: La Résonance Paramagnétique Electronique.

Introduction

INTRODUCTION

L'utilisation extrêmement importante de composés organo-chlorés comme pesticides, solvants, fluides frigorigènes, intermédiaires de synthèse, etc ... dans nos sociétés industrialisées est devenue une préoccupation majeure pour la protection de notre environnement. Face à une réglementation de plus en plus contraignante, les industriels se trouvent dans l'obligation de limiter les émissions de composés organiques volatils issues de leurs procédés. Par ailleurs, certains composés secondaires de synthèse n'étant ni valorisables ni récupérables, ils se trouvent également confrontés à des problèmes d'élimination de déchets.

Les composés organohalogénés

Les composés organohalogénés occupent une place importante dans notre environnement. Si certains existent à l'état naturel (Cl_2 , HCl , CHCl_3) d'autres très nombreux résultent de l'activité industrielle. Leur production, qui atteint plusieurs millions de tonnes par an, se répartit en plusieurs classes:

- les monomères indispensables à l'industrie des plastiques,
- les solvants organochlorés tels que le trichloroéthylène C_2HCl_3 , le perchloréthylène C_2Cl_4 , le dichlorométhane CH_2Cl_2 , le chlorobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, pour ne citer que les principaux dont le marché mondial atteignait 1,9 millions de tonnes en 1985,
- les pesticides: principalement l'hexachlorocyclohexane $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ et ses dérivés,
- les intermédiaires de synthèse entrant dans de nombreux processus industriels.

Hormis ces propriétés intéressantes qui sont à l'origine de leur développement, de nombreux organochlorés se sont révélés dangereux pour la santé des êtres vivants et pour l'équilibre de notre système écologique. Si leur stabilité chimique constitue un atout pour l'industrie, elle peut avoir de graves conséquences pour l'environnement. Ainsi, grâce à leur longue durée de vie dans la troposphère, ils peuvent atteindre la stratosphère où la libération d'atomes de chlore, par photolyse UV, peut contribuer à la destruction de l'ozone (Molina et Rowland, 1974; Stolarski et Cicerone, 1974). Les composés impliqués dans ces phénomènes sont ceux dont la vitesse de réaction avec le radical hydroxyle OH, principal agent de destruction des produits émis dans la troposphère, est faible, c'est à dire inférieure à $0,5 \cdot 10^{-12} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ce qui correspond à une durée de vie supérieure à 0,5 année. On y trouve essentiellement les fréons (chlorofluorocarbones ou CFC) et les halons (halogénobromocarbones) ainsi que CCl_4 , composé intermédiaire entrant dans la fabrication

des CFC, et le trichloréthane $C_2H_3Cl_3$. Le phosgène $COCl_2$ est également susceptible d'agir comme un intermédiaire réactif dans la troposphère (Bachmann et Polzer, 1989).

Quand aux fréons et aux halons, ils représentent une classe minoritaire de composés halogénés. Les CFC sont utilisés comme agent de propulsion, de gonflement, de réfrigération et même comme solvants. leur production mondiale estimée en 1985 atteint 1,15 millions de tonnes. Les halons sont utilisés pour leurs propriétés ignifugeantes. Certains organohalogénés peuvent également être libérés dans l'atmosphère de façon accidentelle, ou à la suite de mauvaises conditions de traitement, essentiellement lors des opérations d'incinération de déchets banals.

D'autres composés halogénés peuvent engendrer une pollution au niveau du sol. Là encore leur grande stabilité est mise en cause. Les pesticides entrent pour une part importante dans cette catégorie. Dans certaines zones résidentielles, on a pu trouver jusqu'à 1 g de produit organochloré par kg de terre. Des produits de décomposition de pesticides ont été rencontrés dans la fumée de cigarette (Lubkowski et col., 1989). Des accidents survenus sur des transformateurs (explosions, arcs électriques, vaporisation thermique) ont été sources d'émission de dioxines qui, en s'accumulant dans le sol, sont venus enrichir la chaîne alimentaire en hydrocarbures polychlorés. S'y accumulent aussi les cendres volantes émises lors de la combustion du charbon et sur lesquelles on a pu également mettre en évidence des dioxines. Un risque de contamination de l'eau peut se produire aussi près des usines, comme par exemple les papeteries qui rejettent des phénols polychlorés.

La pollution au niveau du sol peut avoir, par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire, des conséquences néfastes sur la santé humaine. Des effets plus directs sont également possibles (inhalation, contact). L'explosion de SEVESO, en 1976, a largement mis en évidence le danger physiologique de certains produits halogénés. La plupart d'entre eux sont irritants, toxiques et corrosifs ($COCl_2$, Cl_2 ,...) tandis que d'autres sont suspectés d'avoir des propriétés cancérogènes.

L'utilisation croissante de composés organohalogénés dans nos sociétés engendre la formation de quantités de plus en plus importantes de déchets industriels. Ces derniers constituent actuellement le quart des 600 millions de tonnes de déchets en tout genre déversés chaque année en France. Entre 2 et 7 millions de tonnes sont des produits dangereux; les quelques 145 millions de tonnes restantes sont constituées de gravats ou de déchets banals assimilables à des ordures ménagères.

Qu'est ce qu'un déchet industriel?

La définition est importante car si un matériau, ou un produit, est considéré par la loi et les tribunaux comme un déchet, le producteur ou le détenteur de ce déchet est soumis à des obligations particulières. L'article I de la loi du 15 Juillet 1975 insiste sur la notion d'abandon pour définir le déchet. Ainsi, que la substance soit solide, liquide ou gazeuse, dès lors qu'elle sera abandonnée, que l'on aura l'intention de l'abandonner ou même que l'on est dans l'obligation de l'abandonner, elle sera qualifiée de déchet. Le déchet industriel sera le déchet produit par l'industrie. Il convient de faire la distinction entre les déchets inertes constitués de gravats, de produits de démolition, etc..., les déchets industriels "banals", c'est à dire ceux que la composition rend assimilables aux déchets ménagers, et les déchets industriels dangereux.

En l'an 2002, plus aucun déchet ne pourra être mis en décharge en France sans traitement préalable. L'application d'une nouvelle loi exige, en effet, la fermeture à l'horizon 2002 de quelques 6000 décharges françaises. Il faudra donc trier les déchets pour les recycler en partie et surtout les éliminer.

Le recyclage a ses limites, parfois techniques, souvent économiques. Environ 7 millions de tonnes de déchets industriels spéciaux, dont 2 millions de tonnes toxiques, doivent recevoir des traitements particuliers.

Le premier type de traitement tend vers une revalorisation de la matière. Ainsi, pour les huiles claires et les solvants, des technologies de régénération incluant des étapes de filtration au charbon actif ou de distillation sont aujourd'hui sur le marché et permettent la purification et la réutilisation de ces produits. La récupération des métaux lourds - chrome, nickel et cadmium - contenus dans les déchets industriels pose plus de difficultés techniques. Il est parfois possible de les piéger par des électrodes, mais seulement lorsque les débits boueux ou liquides à traiter sont faibles. L'utilisation de résines échangeuses d'ions offre une solution plus facile pour les industriels. Les effluents traversent des résines microporeuses et celles-ci sont retraitées et ensuite régénérées.

Le second type de traitement passe par l'incinération avec récupération énergétique. Elle peut être effectuée à l'heure actuelle dans différents types de fours. Les cimentiers ont su prendre une place importante sur ce marché avec plus de 250000 tonnes de déchets traités par an. Injectés à températures élevées en différents endroits du four, les déchets sont piégés dans le ciment sans en altérer la qualité. Cependant lorsque les déchets industriels comportent des résidus organochlorés, ils doivent être traités à des températures

supérieures à 1200°C dans des centres équipés de procédés de lavages de fumées. L'incinération ne résout pourtant pas définitivement le problème du retraitement des déchets industriels. Toutes les poussières qui ont été recueillies lors de ces processus par des systèmes sophistiqués et toutes les boues qui n'ont pu être brûlées devront à l'avenir être stabilisées et solidifiées avant d'être enfouies dans des décharges dites de classe I. La loi du 13 juillet 1992 prévoit d'ailleurs que, à partir du 1^{er} juillet 2002, la mise en décharge des déchets non conformes à la définition du déchet ultime - c'est à dire un déchet qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment - sera interdite.

Elimination des composés organochlorés

Des techniques chimiques et thermiques ont été proposées pour éliminer les composés chlorés. Sur le plan des traitements chimiques, on peut citer par exemple la déchloruration des dioxines avec un réactif à base de polyéthylèneglycol (Tiernan et col., 1989), le traitement par sodium dispersé (procédé Degussa, applicable aux solutions peu concentrées en produits chlorés; Actualité chimique, 1989).

Les destructions thermiques, qui sont plus nombreuses, ont pour but de transformer la molécule initiale en d'autres molécules non toxiques. Il s'agit de la pyrolyse, de l'hydrogénolyse et de l'oxydation de haute température ou incinération.

L'incinération contrôlée à haute température constitue une des techniques les plus prometteuses pour l'élimination des déchets. Elle possède de nombreux avantages: (1) elle est adaptée à un large domaine de polluants organiques, (2) elle permet de réduire de manière considérable la masse et/ou le volume des déchets, (3) elle les détoxifie, (4) elle est économiquement intéressante puisque l'énergie produite lors d'une incinération peut être récupérée. Les composés organochlorés sont classés parmi les composés difficiles à incinérer.

Il est indispensable que l'incinération soit parfaitement maîtrisée, puisque réalisée dans des conditions non optimales et mal contrôlées, l'efficacité de la dégradation est diminuée et conduit à la formation de produits secondaires parfois plus toxiques que le produit initial. Il est donc nécessaire et important d'obtenir des données physico-chimiques sur la décomposition thermique d'un produit avant d'entreprendre sa destruction à grande échelle.

Par rapport aux composés hydrocarbonés, la combustion des organochlorés présente des problèmes liés directement à la présence des atomes de chlore. D'une part, ils brûlent mal et semblent favoriser la formation des suies. Leurs propriétés inhibitrices sur les flammes ont d'ailleurs été mises à profit pour la mise en oeuvre d'agents ignifugeants. Ils ont des chaleurs de combustion faibles, et ce, d'autant plus que la teneur en chlore de la molécule est élevée (Santoleri, 1973; Caramelle et col., 1978). Leur vitesse de combustion est également diminuée quand le nombre d'atomes de Cl dans la molécule croît (Van Dell et Shadoff, 1984).

D'autre part, les produits libérés au cours de la combustion, HCl et Cl₂ notamment, sont extrêmement corrosifs en milieu humide. Ils doivent être neutralisés avant de pouvoir s'échapper dans l'atmosphère. Le phosgène, produit toxique et potentiellement dangereux pour la couche d'ozone, est retrouvé dans les effluents de combustion de nombreux composés chlorés tels que CH₂Cl₂, CHCl₃, CH₃Cl₃, CH₃CCl₃ ou C₂Cl₄ (Bachmann et Polzer, 1989). Certains produits intermédiaires de combustion sont plus stables que le produit initial, et peuvent présenter un caractère de toxicité important. C'est le cas par exemple de l'hexachlorobenzène, l'hexachlorobutadiène et d'autres dérivés polychlorés retrouvés dans les produits de combustion de produits halogénés. C'est le cas également des dioxines trouvées dans les effluents de combustion de composés aromatiques halogénés et même de nombreux composés organiques naturels comme le bois ou le charbon (Pollution Atmosphérique, 1990). Ces composés sont très difficiles à détruire; ainsi les dioxines et les furanes ne sont pas détruits par les incinérateurs conventionnels. La présence de CO, composé toxique, est aussi à surveiller, d'autant plus que l'on sait que HCl et Cl₂ vont inhiber son oxydation en CO₂ (Chang et col., 1987).

Dans le cadre d'un contrat avec l'association RECORD (REseau de COopération et de Recherche sur les Déchets), des études ont été entreprises au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Technologies de Lille sur la dégradation thermique de deux composés organochlorés liquides à température ambiante: l'hexachlorobutadiène C₄Cl₆ dans un four porté à haute température (Baillet et col., 1994) et le dichlorométhane CH₂Cl₂ dans une flamme (Surdyk et col., 1994).

Nous nous sommes intéressés à l'influence du dichlorométhane CH₂Cl₂ sur la combustion du méthane dans une flamme. Le dichlorométhane est un produit industriel utilisé essentiellement comme solvant. Il est liquide à température ambiante. Sa température d'ébullition est de 40°C. Ne présentant pas de température de point d'éclair, il est classé "non inflammable". Sa température d'autoinflammation est de 615°C.

Nous avons entrepris l'étude expérimentale au sein d'une flamme stoechiométrique, plate, laminaire, de prémélange $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, stabilisée à basse pression (80 Torr). Une étude préliminaire est effectuée, dans des conditions expérimentales similaires, sur une flamme de référence $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. La méthode expérimentale combine la technique de prélèvement par sonde et l'analyse simultanée des espèces moléculaires par chromatographie en phase gazeuse et des espèces réactives tels que H, O, Cl et OH par résonance paramagnétique électronique et fluorescence induite par laser. Les résultats expérimentaux sont comparés avec ceux obtenus par modélisation à partir d'un mécanisme chimique postulé a priori.

Le chapitre I fait le point sur l'état actuel des connaissances et des recherches, relativement récentes entreprises en laboratoire sur la dégradation thermique des composés organochlorés, en particulier sur la combustion des chlorométhanés CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 au sein d'une flamme.

Le chapitre II décrit le dispositif expérimental ainsi que les différentes méthodes d'analyse utilisées pour déterminer les profils de fractions molaires des espèces stables et réactives par couplage chromatographie en phase gazeuse - résonance paramagnétique électronique - fluorescence induite par laser ainsi que les profils de température par thermocouple.

Le chapitre III traite des différents codes de calcul utilisés, autour du formalisme de CHEMKIN II, pour modéliser les flammes.

Le chapitre IV présente les résultats expérimentaux obtenus dans le cas des flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,016$) et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,017$; $\text{Cl}/\text{H} = 4,91 \cdot 10^{-2}$). Dans chaque cas, les profils de température et les profils de fraction molaire des espèces détectées sont comparés et discutés.

Dans le chapitre V nous proposons un modèle cinétique pour rendre compte des résultats expérimentaux. La comparaison expérience - modèle est utilisée pour valider le mécanisme.

Le chapitre VI est consacré à l'interprétation du mécanisme chimique proposé pour décrire l'influence du dichlorométhane sur la combustion du méthane. L'analyse des vitesses des différentes réactions mises en jeu dans le mécanisme permet de dégager les chemins réactionnels principaux, qui décrivent l'évolution des espèces détectées.

Chapitre I
Etude bibliographique

CHAPITRE I**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE****Dégradation des composés organochlorés dans les flammes**

Introduction	15
I. Travaux de Senkan et collaborateurs.	17
1. Dégradation des composés organochlorés à un atome de carbone	17
2. Dégradation des composés organochlorés à plusieurs atomes de carbone	29
II. Travaux de Cundy et collaborateurs.	31
III. Travaux de Puri et collaborateurs.	38
IV. Travaux de Bozzelli et collaborateurs.	39
Conclusion	41

Alors que la combustion des hydrocarbures tels que CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} ,... a fait et fait toujours l'objet d'un nombre important de recherches fondamentales depuis de nombreuses années, les recherches sur l'incinération de déchets toxiques, tels que les solvants industriels organohalogénés, sont relativement récentes. A cause de la complexité des phénomènes chimiques intervenant dans ces processus de combustion, les études réalisées en laboratoire sont menées essentiellement sur des chlorohydrocarbures "simples". La mise au point de mécanismes réactionnels dans ces cas "simples" permet ensuite de mieux appréhender les systèmes plus complexes.

L'étude bibliographique nous a montré, que les composés organochlorés dont la dégradation a été la plus étudiée, dans les flammes et en absence de flamme (incinération dans les fours), sont les chlorométhane tels que le monochlorométhane CH_3Cl , le dichlorométhane CH_2Cl_2 , le trichlorométhane (chloroforme) CHCl_3 et le tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone) CCl_4 .

Bien que quelques études aient été réalisées antérieurement sur l'influence de composés halogénés dans des flammes (Biordi et col., 1974a; Fristrom et Van Tiggelen, 1978), on constate que, jusqu'à présent, un nombre relativement restreint d'études expérimentales ont été mises en oeuvre pour étudier de façon détaillée les flammes de chlorohydrocarbures, tant du point de vue expérimental que de la modélisation.

1. **Senkan et ses collaborateurs (1983-1993)** ont été les premiers à s'intéresser et à mener des études expérimentales détaillées de flammes plates, laminaires, de prémélange chlorohydrocarbure/hydrocarbure/air. A notre connaissance, ils sont les seuls à avoir entrepris une étude systématique détaillée de flammes des quatre chlorométhane dans des mélanges $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CHCl}_3/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $\text{CCl}_4/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et à avoir étudié la combustion de chlorohydrocarbures en C2 dans des flammes, notamment celles de mélanges $\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$. Toutes ces études ont conduit à la mise au point de modèles cinétiques capables de décrire de façon satisfaisante l'évolution des espèces majoritaires stables dans des flammes $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ stabilisées à pression atmosphérique.
2. Les principaux travaux de **Cundy et col. (1984-1993)** ont porté sur les mêmes composés (à l'exception des mélanges de trichlorométhane).

3. Le groupe de recherche de **Puri et col. (1993)** s'est surtout intéressé aux problèmes de modélisation et notamment au rôle joué par le monochlorométhane sur les vitesses de combustion de mélanges $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Air}$.
4. Nous présentons également les travaux de **Bozzelli et col. (1991-1993)** qui ont porté sur la dégradation thermique de mélanges $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ dans un four d'incinération en absence de flamme. Un grand nombre de données thermodynamiques et cinétiques ont été calculées et peuvent servir de référence lors de la mise au point d'un modèle chimique complexe.

Cette étude bibliographique ne tient pas compte des études effectuées au laboratoire sur la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène en absence de flamme (Baillet et col., 1994) et au laboratoire de Combustion et Systèmes réactifs (Orléans) sur les flammes de méthane dopées par HCl, CH_3Cl et CH_2Cl_2 (Bouhria, 1994).

I. Travaux de SENKAN et Col.

1. Dégradation des composés organochlorés à un atome de carbone.

Senkan, Robinson et Gupta (1983) ont examiné, dans des flammes, les limites de formation des suies de dérivés chlorés du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et du chlorobenzène en fonction de la richesse critique (Φ_c) de mélanges et du rapport critique nombre d'atomes d'oxygène / nombre d'atomes de carbone $(O/C)_c$, paramètres qui correspondent respectivement à la richesse et au rapport O/C à atteindre pour observer la formation de suies. La formation de carbone ou de suies dans les flammes est en effet souvent liée à la production d'hydrocarbures aromatiques, polycycliques, sources de pollution. A partir d'une flamme de prémélange stabilisée à pression atmosphérique sur un brûleur à flamme plate, on établit visuellement les limites selon la luminosité de la flamme, elle même liée à la composition des éléments qui la constituent.

Un mélange composé de deux combustibles de natures différentes ne peut être caractérisé parfaitement par le facteur de richesse (Φ) du mélange. Ainsi, dans le cas de flammes hydrocarbure/chlorohydrocarbure/air, on introduit le paramètre R, défini par le rapport de la fraction molaire du chlorohydrocarbure sur celle de l'hydrocarbure.

L'augmentation de la quantité de chlorohydrocarbure introduite dans une flamme favorise la tendance à former des suies. Elle dépend également du nombre d'atomes de chlore contenus dans le composé organochloré. Dans le cas de CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ et CCl_4 , les pentes négatives des courbes Φ_c en fonction du rapport R (figure 1) montrent que les limites de formation des suies sont atteintes pour des richesses plus faibles lorsque le rapport R croît.

Dans le cas du dichlorométhane CH_2Cl_2 et du trichlorométhane $CHCl_3$, les courbes d'évolution de la richesse critique et du rapport critique en fonction de R décroissent de façon monotone. Au contraire, dans le cas du tétrachlorométhane CCl_4 , le rapport critique décroît d'abord avant d'augmenter à partir de $R = 0,5$. Des résultats identiques ont été obtenus avec le tétrachloroéthylène C_2Cl_4 . Ce comportement est lié au manque d'atomes d'hydrogène des molécules CCl_4 et C_2Cl_4 ce qui indique que les liaisons C-H jouent un rôle important dans les processus de formation des suies.

Les auteurs constatent que la température, à partir de laquelle on commence à observer des suies, varie peu en fonction du chlorohydrocarbure étudié et de la teneur en chlore du mélange. Les travaux de Janssen et Senser (1991) sont en contradiction avec cette

observation: ces derniers observent une augmentation significative de la température de la flamme avec la teneur en chlore (≈ 250 K). De plus, ils constatent que la corrélation entre Φ_c et R diffère pour chaque chlorohydrocarbure, ce qui est dû au fait que la teneur en chlore dépend non seulement du rapport des fractions molaires chlorohydrocarbure/hydrocarbure mais également du nombre d'atomes de chlore contenus dans le chlorohydrocarbure initial.

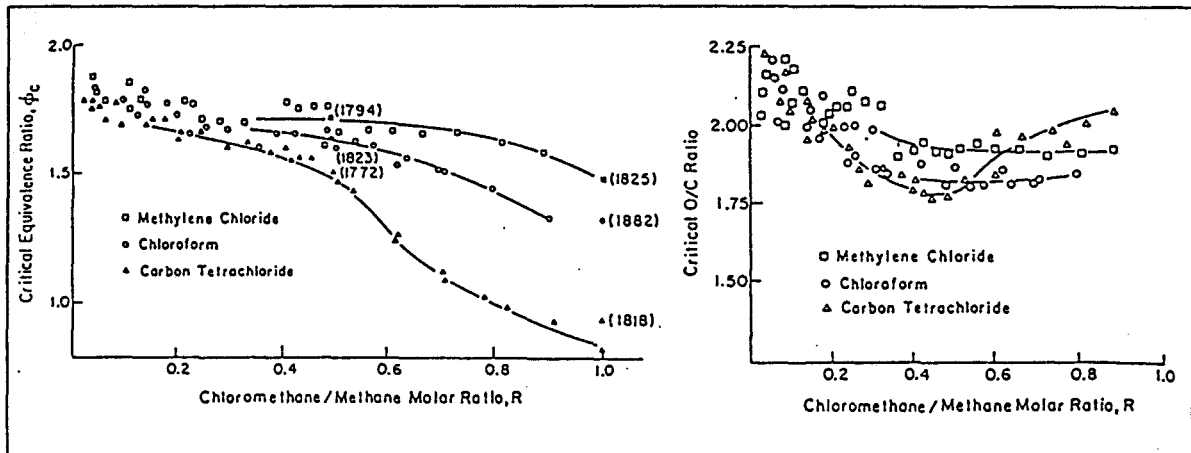


Figure 1: Evolution de la richesse critique (Φ_c) et du rapport critique ($(O/C)_c$) pour différents mélanges chlorométhane/méthane/air (Senkan et col., 1983).

Valeiras, Gupta et Senkan (1984) et Gupta et Valeiras (1984) ont également étudié à pression atmosphérique les vitesses de combustion de différents mélanges hydrocarbure chloré/méthane/air en fonction de leur richesse et de leur température initiale. Les composés organiques à forte teneur en chlore ne brûlent pas dans l'air; leur combustion nécessite de l'air enrichi en oxygène. Un combustible complémentaire, tel que le méthane, est indispensable afin de générer des flammes stables. L'utilisation du méthane est particulièrement avantageuse: d'une part parce que le méthane est peu coûteux mais aussi parce qu'il possède une chaleur de combustion suffisamment élevée et qu'il contient beaucoup d'hydrogène. A cause d'un rapport H/C élevé, le méthane conduira principalement à la formation de chlorure d'hydrogène HCl comme produit chloré primaire plutôt que Cl_2 . La formation de HCl est généralement plus "désirable" puisque HCl est moins difficile à éliminer des effluents gazeux de combustion par simple barbotage.

Les vitesses de combustion obtenues montrent que la composition du composé organochloré ajouté à la flamme CH_4 /Air joue un rôle important: généralement la vitesse de flamme et la température maximale diminuent quand le rapport Cl/H de la molécule

organochlorée croit ($v_{\text{CH}_4} > v_{\text{CH}_3\text{Cl}} > v_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} > v_{\text{CHCl}_3} > v_{\text{CCl}_4}$) et augmentent lorsque la température initiale du mélange est plus élevée. De plus pour un composé chloré donné, l'augmentation de la quantité introduite déplace la vitesse de flamme maximale des conditions riches vers des conditions pauvres en combustible. Pour expliquer ces observations, les auteurs émettent l'hypothèse que les organochlorés diminuent la vitesse des flammes CH_4/Air en inhibant les réactions en chaîne par consommation des radicaux principalement par réaction du type $\text{Cl} + \text{H} \rightarrow \text{HCl}$ dans la zone de précombustion de la flamme.

Karra et Senkan (1987) ont entrepris une analyse comparative de flammes riches de prémélange $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\Phi=1,79$; $R=0,504$) et $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\Phi=2,05$) stabilisées à pression atmosphérique. L'analyse des espèces stables est effectuée par prélèvement dans la flamme à l'aide d'une microsonde en quartz reliée au premier étage d'un spectromètre de masse (figure 2). Une vanne, dont le but est d'échantillonner une faible quantité du prélèvement effectué, est placée entre la sonde, dans laquelle règne une pression de 100 Torr, et le premier étage du spectromètre de masse ($P: 15$ Torr). Un orifice de faible diamètre sépare le premier étage du second ($P: 10^{-5}$ Torr). Un cône écorceur placé entre le deuxième et le troisième étage ($P: 10^{-7}$ Torr) permet de diriger le flux moléculaire créé vers le spectromètre de masse. Les profils de température sont établis à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt-13%Rh fraîchement recouvert de silicate. Le tableau suivant présente les espèces mises en évidence dans les flammes étudiées par Karra et Senkan (1987):

Flamme $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($T_{\text{gaz brûlés}} = 1600$ K)	Quantitatif	$\text{CH}_4, \text{O}_2, \text{Ar}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6,$ $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_3\text{Cl}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$
	Qualitatif	$\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_6$
Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($T_{\text{gaz brûlés}} = 1650$ K)	Quantitatif	$\text{CH}_4, \text{O}_2, \text{Ar}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6,$ $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$

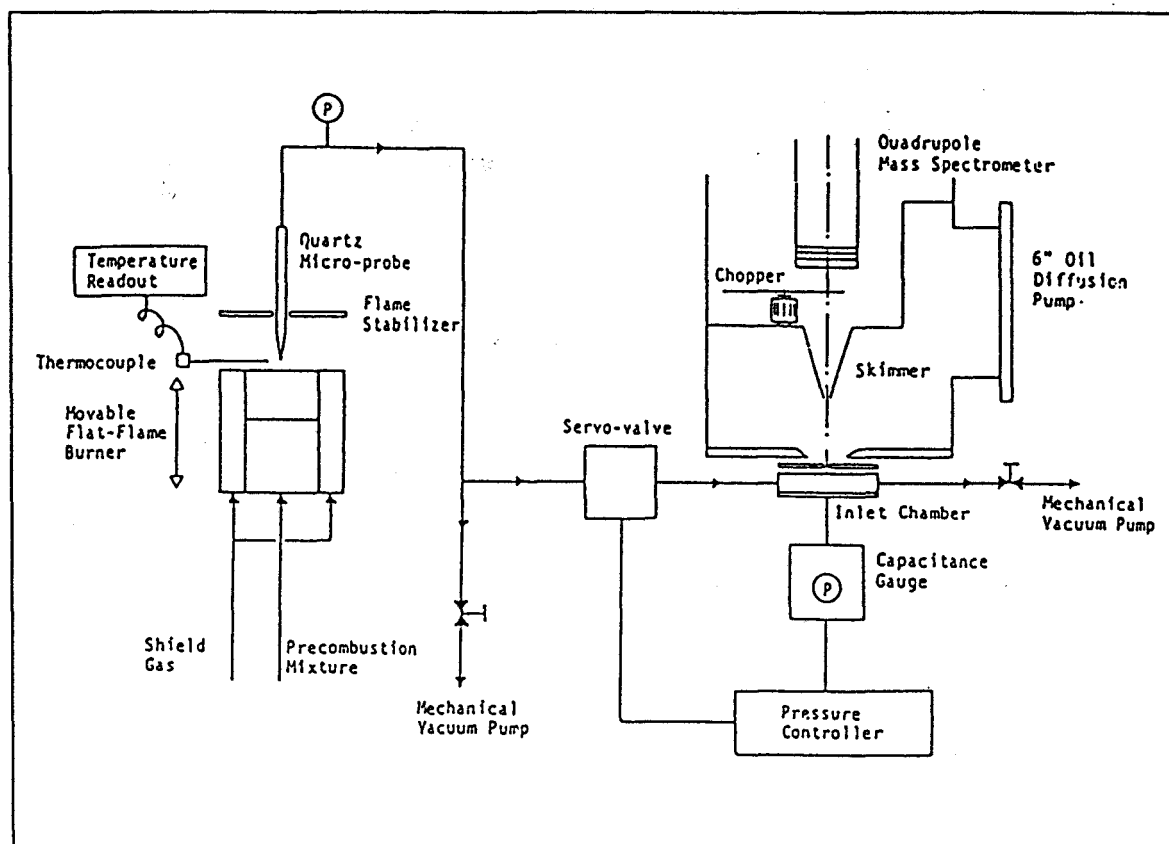


Figure 2: Schéma du dispositif expérimental utilisé par Senkan et col. (Karra et Senkan, 1987).

Les résultats obtenus font apparaître un effet important du chlore sur la chimie des flammes mis en évidence par une augmentation importante de la formation de CO et des hydrocarbures en C₂ insaturés, tels que C₂H₂ et C₂H₄. Ces observations sont en relation avec le caractère, à la fois inhibiteur des flammes et promoteur des suies, des composés chlorohydrocarbonés.

Un mécanisme capable de décrire la chimie de la flamme CH₃Cl/CH₄/O₂/Ar et comprenant 39 espèces mises en jeu dans 184 réactions élémentaires réversibles a été mis au point, à la suite de cette étude, par Karra, Gutman et Senkan (1988). Il a été construit en considérant, de manière systématique, toutes les réactions élémentaires possibles faisant intervenir CH₃Cl et O₂ (figure 3). Le modèle est complété par un mécanisme décrivant la combustion du méthane et l'oxydation du monoxyde de carbone inhibé par le dichlore (Chang et col, 1987). La réduction du mécanisme a été effectuée par analyse de sensibilité.

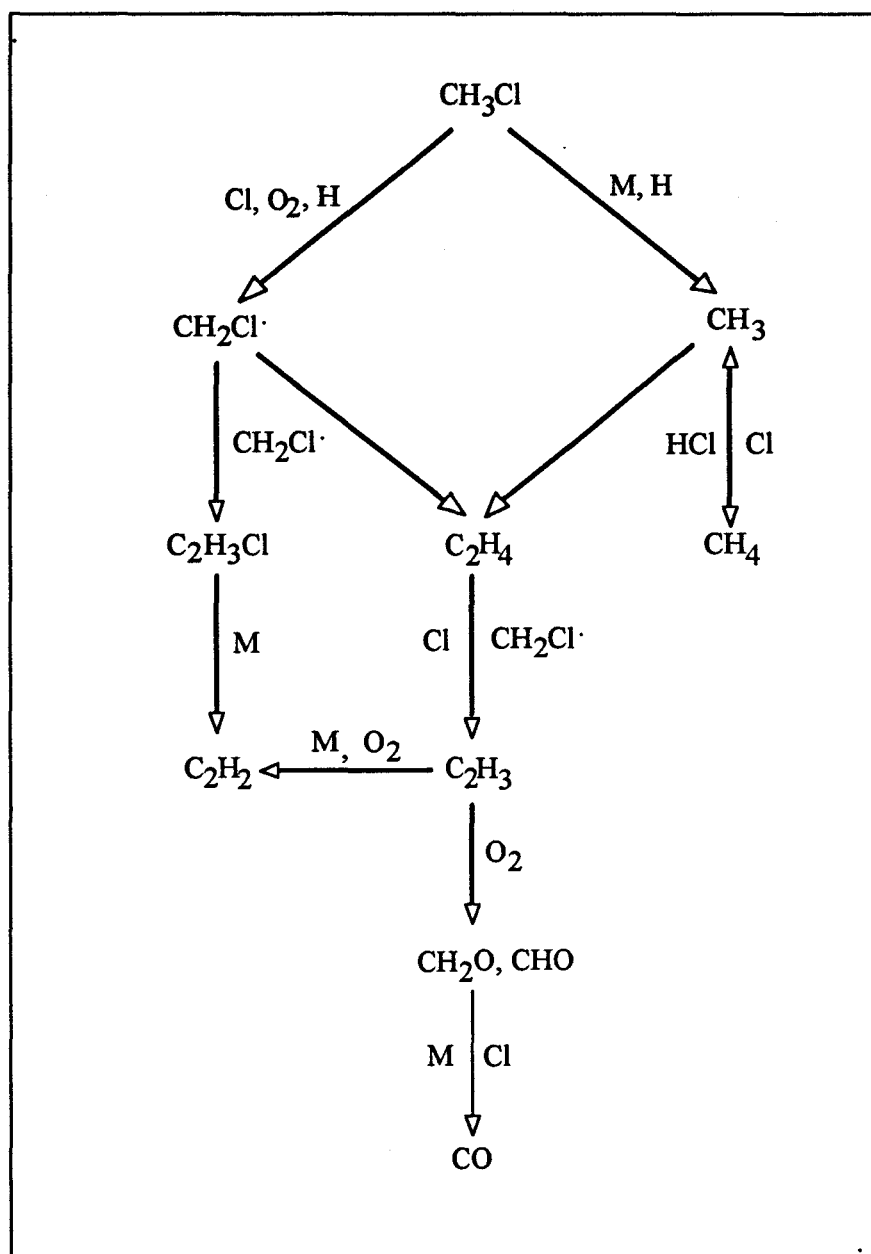


Figure 3: Principaux chemins réactionnels de la combustion de monochlorométhane (Karra et col., 1988)

Un accord relativement satisfaisant est obtenu entre l'expérience et le modèle (figure 4). L'analyse de sensibilité montre que la consommation du monochlorométhane CH_3Cl a lieu par décomposition de CH_3Cl suivant la réaction $\text{CH}_3\text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{Cl}$, et par abstraction de Cl et de H suivant les réactions $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$ et $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl} = \text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$.

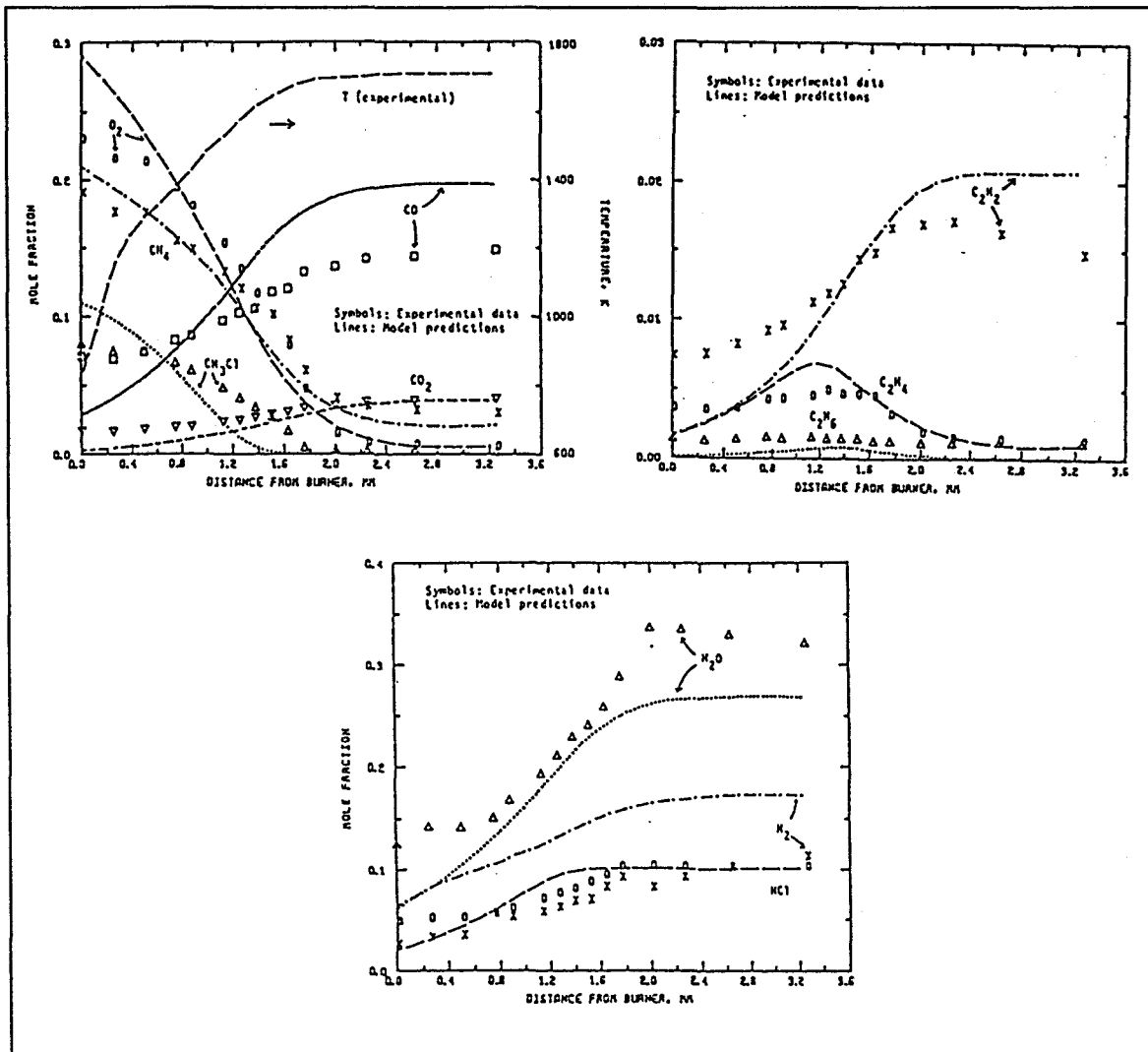
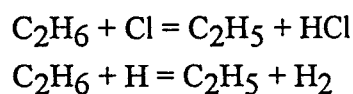


Figure 4: Comparaison des profils expérimentaux et simulés de la flamme $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($P=760$ Torr; $\Phi=1,79$; $R=0,504$) (Karra et col, 1988).

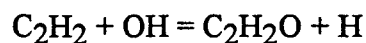
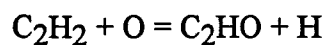
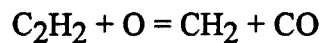
Dans le front de flamme, la consommation du méthane est essentiellement due à la réaction d'oxydation $\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$. Puis elle est ralentie avec la formation des radicaux méthyle CH_3 , provenant de la décomposition de CH_3Cl , qui contribuent à inverser l'équilibre des réactions $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ et $\text{CH}_4 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$. Lorsqu'on ajoute CH_3Cl à la flamme de méthane, la diminution de la fraction molaire de l'éthane C_2H_6 peut s'expliquer par les attaques radicalaires du type



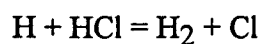
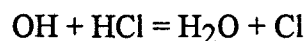
qui contribuent à la formation de radicaux éthyle C_2H_5 , qui se décomposent ensuite pour former de l'éthylène C_2H_4 .

Les réactions responsables de la destruction de C_2H_4 sont également importantes, car elles créent des radicaux vinyle C_2H_3 à l'origine de la formation de l'acétylène C_2H_2 , considéré comme précurseur de la formation des aromatiques. Par conséquent, en augmentant la concentration en monochlorométhane dans la flamme, on favorise la formation de C_2H_4 et de C_2H_2 , et donc des suies.

Le modèle reproduit l'allure du profil de fraction molaire de C_2H_2 (figure 4), mais une différence importante subsiste dans la zone de précombustion. La destruction de C_2H_2 intervient à haute température par l'attaque des atomes d'oxygène et des radicaux hydroxyle



Le chlorure d'hydrogène HCl se forme tôt dans les flammes, essentiellement par la réaction $CH_3Cl + H = CH_3 + HCl$. Par la suite, les réactions $CH_4 + Cl = CH_3 + HCl$ et $C_2H_4 + Cl = C_2H_3 + HCl$ contribuent également à sa formation, alors que les attaques radicalaires de H et OH



tendent à ralentir sa formation. La comparaison expérience - modèle fait cependant apparaître des différences notamment dans le cas des espèces H_2 , H_2O , HCl, CO, CO_2 ,... Ces différences sont dues aux incertitudes liées à la méthode expérimentale (détermination de H_2 , H_2O , HCl par bilan; sensibilité faible de H_2 par GC/MS; incertitudes liées à la mesure de température,...) et aux données cinétiques et thermodynamiques du modèle (un grand nombre de constantes de vitesse mettant en jeu des dérivés chlorés sont estimées; certaines données thermodynamiques sont supposées ou calculées en utilisant des méthodes semi-empiriques,...). On observe également un écart très important entre les profils de fraction molaire expérimentaux et simulés de CO et CO_2 , puisque dans chacun des cas le modèle sous-estime leur formation dans la zone de précombustion.

Malgré les imperfections qu'il comporte, le modèle proposé par Karra et col. (1988) constitue une référence notamment parce qu'il est le premier schéma cinétique détaillé mis au point pour décrire la combustion de CH_3Cl dans les flammes. Par contre la validation du modèle n'est effectuée qu'à partir des composés moléculaires stables. Pour rendre plus robuste le mécanisme proposé une validation à partir des espèces labiles est nécessaire.

Afin d'améliorer la technique d'échantillonnage des flammes de chlorohydrocarbures, Kassem, Qun et Senkan (1989) et Kassem et Senkan (1991) ont étudié, dans le cas d'un mélange 1,2-C₂H₄Cl₂/CH₄/O₂/Ar, l'effet du refroidissement de la microsonde de prélèvement sur les profils expérimentaux. Bien que le quartz soit généralement considéré comme chimiquement inerte, il catalyserait, à des températures relativement basses comprises entre 573 K et 873 K, des réactions faisant intervenir certains chlorohydrocarbures (Ashmore et col., 1982; Hoare et col., 1959). Il est possible que des réactions homogènes puissent se produire dans la sonde lors de l'échantillonnage d'une flamme contenant un composé organochloré. Les vitesses de décomposition des organochlorés sont généralement très grandes alors qu'elles peuvent être insignifiantes, dans les mêmes conditions, pour les composés hydrocarbonés ne contenant pas de chlore. Cette hypothèse s'appuie sur les faibles énergies d'activation d'un grand nombre de réactions de décomposition unimoléculaire des composés organochlorés. Par exemple, si on compare les énergies d'activation des réactions de décomposition de CH₃Cl et de CH₄,



étant donné que ces réactions possèdent un facteur pré-exponentiel de l'ordre de 10¹⁵ s⁻¹ et que leurs chaleurs de réaction correspondent à leur énergie d'activation, on peut montrer que le rapport de leurs constantes de vitesse k₁/k₂ est de l'ordre de 10⁴ à 1000 K. Par conséquent, afin d'éviter leur décomposition dans la sonde de prélèvement, les échantillons gazeux contenant CH₃Cl doivent être refroidis à des températures bien inférieures à celles nécessaires pour empêcher la décomposition du méthane.

La figure 5 présente l'effet du refroidissement de la microsonde de prélèvement sur les profils expérimentaux de C₂H₂ et C₂H₃Cl dans une flamme de prémélange 1,2-C₂H₄Cl₂/CH₄/O₂/Ar (Φ = 2,2; P = 1 atm.). Un décalage important des profils de fraction molaire des espèces est observé tout le long de la zone réactionnelle. Afin d'éviter la décomposition des composés organochlorés dans la sonde, Senkan préconise l'utilisation d'un système de circulation d'eau chaude (85°C) pour refroidir la microsonde de prélèvement (excepté son extrémité) lors de l'échantillonnage de ce type de flamme.

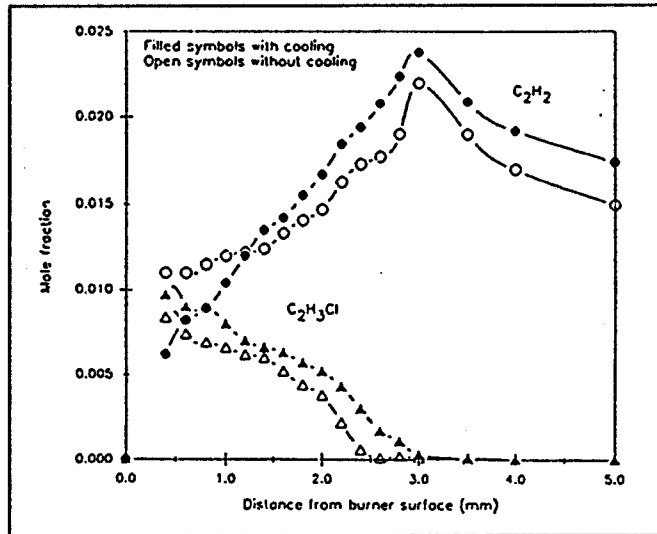


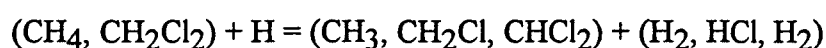
Figure 5: Effet du refroidissement de la sonde sur les profils de fraction molaire expérimentaux des espèces C_2H_2 et C_2H_3Cl dans la flamme 1,2- $C_2H_4Cl_2/CH_4/O_2/Ar$ ($P = 1 \text{ atm.}; \Phi=2,2$) (Kassem, Qun et Senkan, 1989).

Qun et Senkan (1990) ont étudié à pression atmosphérique des flammes de prémélange $CH_2Cl_2/CH_4/O_2/Ar$ dans des conditions de richesse proches de la formation des suies. Les espèces stables sont séparées par chromatographie en phase gazeuse et analysées par spectrométrie de masse (GC/MS).

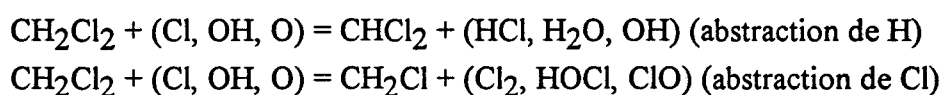
L'échantillonnage de la flamme est effectué en utilisant une microsonde en quartz maintenue à environ $85^\circ C$ (Kassem, Qun et Senkan, 1989). La GC/MS, comparée à la spectrométrie de masse utilisée sans séparation préalable, a l'avantage lors de l'analyse de mélanges chlorohydrocarbure/hydrocarbure d'éliminer la plupart des problèmes liés à la quantification des hydrocarbures légers. En effet, par exemple même à des potentiels d'ionisation très faibles, on observe l'ionisation de C_2H_5Cl et C_2H_3Cl respectivement en C_2H_4 et C_2H_2 ce qui rend difficile la quantification de ces quatre espèces. Leur séparation préalable par chromatographie permet de résoudre ce problème.

Trois flammes $CH_2Cl_2/CH_4/O_2/Ar$ de richesses respectives 2,15; 1,9 et 1,9 et de rapports Cl/H 0,2; 0,2 et 0,3 ont été examinées. Les profils de température et de fraction molaire des espèces stables CH_4 , CH_2Cl_2 , O_2 , Ar , CO , CO_2 , HCl , H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3Cl , $CHCl_3$, 1,2- $C_2H_2Cl_2$, 1,1- $C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 , C_2H_3Cl , 1,1,2,2- $C_2H_2Cl_4$, C_4H_4 , C_4H_2 , C_6H_6 et C_6H_5Cl ont été établis. Les espèces HCl , H_2O et H_2 sont déterminées à partir des bilans en atome de chlore, d'oxygène et d'hydrogène.

En ce qui concerne les espèces chlorées formées, le monochlorométhane est l'espèce majoritaire et à un degré moindre C_2H_3Cl , $1,2-C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 , $1,1-C_2H_2Cl_2$, $1,1,2,2-C_2H_2Cl_4$ et $CHCl_3$. Dans les trois flammes, les composés chlorés intermédiaires sont décomposés pratiquement au même instant, lorsque le dichlorométhane est totalement consommé. Le même type de comportement a été observé par les auteurs dans le cas des flammes $CH_3Cl/CH_4/O_2/Ar$. A partir de ces observations expérimentales, une étude cinétique qualitative est effectuée sur le mécanisme de combustion du dichlorométhane. Il apparaît que dans le cas des flammes $CH_2Cl_2/CH_4/O_2/Ar$ la consommation du combustible conduit à la formation des radicaux CH_3 , CH_2Cl et $CHCl_2$ par attaque des atomes d'hydrogène dans les flammes riches:



et par attaque des radicaux Cl , OH et O selon les réactions du type

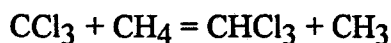
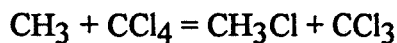


dans les flammes pauvres. Cependant, on peut penser qu'à cause de l'endothermicité des réactions d'abstraction de l'atome de chlore ($\Delta H \approx 30$ kcal/mol), ces dernières jouent un rôle moins important.

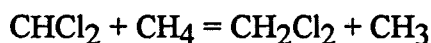
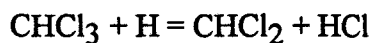
La présence d'espèces hydrocarbonées et chlorohydrocarbonées en C_2 , et plus, met en évidence l'importance des processus de recombinaison de radicaux tels que CH_3 , CH_2Cl et $CHCl_2$. La formation des espèces C_4H_2 et C_4H_4 , à l'origine de la formation de benzène et éventuellement des premiers cycles aromatiques et des suies, est discutée. Elle pourrait s'expliquer par la réaction $C_2H_2 + C_2H_3 = C_4H_4 + H$ et dans le cas d'un hydrocarbure chloré par une réaction analogue du type $C_2H_3 + C_2HCl = C_2H_4 + Cl$. La formation de C_4H_2 , à partir de C_4H_4 s'explique par les réactions $C_4H_4 + H = C_4H_3 + H_2$ et/ou $C_4H_4 + Cl = C_4H_3 + HCl$ et par la décomposition du radical C_4H_3 : $C_4H_3 = C_4H_2 + H$. La formation de C_6H_6 serait due aux réactions d'addition $C_2 + C_4$. Dans le cas des flammes contenant des composés chlorés, on peut penser que la chloration de C_6H_6 conduit à la formation de C_6H_5Cl .

D'autres études expérimentales à pression atmosphérique de flammes de prémélange $CHCl_3/CH_4/O_2/Ar$ et $CCl_4/CH_4/O_2/Ar$ ont été entreprises par Senkan et ses collaborateurs en utilisant les techniques de prélèvement par microsonde et d'analyse par

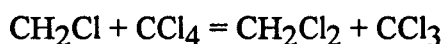
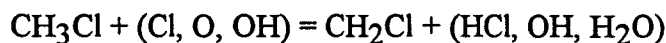
La formation des espèces CH_3Cl et CHCl_3 s'explique alors par les réactions



Le dichlorométhane CH_2Cl_2 se forme selon les deux voies suivantes

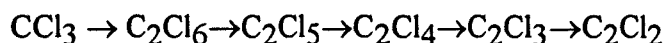


ou



La formation des composés organochlorés en C2 est due à la recombinaison de radicaux en C1, par exemple celle de CH_3 et CCl_3 dans le cas de 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$. La production de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ et C_2HCl_3 peut s'expliquer par des processus de recombinaison du type $\text{CH}_3 + \text{CHCl}_2$, $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}$ et $\text{CCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CHCl}_2 + \text{CHCl}_2$.

L'évolution des espèces chlorées en C_xCl_y suit le schéma réactionnel suivant



2. Dégradation des composés organochlorés à plusieurs atomes de carbone.

D'autres études de flammes de composés organochlorés plus lourds en C2 tels que le trichloroéthylène C_2HCl_3 (Chang et Senkan, 1988 et 1989) et le 1,2-dichloroéthane $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (Kassem, Qun et Senkan, 1989; Kassem et Senkan, 1991) ont également été entreprises par le même groupe.

Dans le cas d'une flamme riche $\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ (22,6% C_2HCl_3 ; 33,1% O_2 ; 44,3% Ar) étudiée expérimentalement à pression atmosphérique par couplage microsonde/GC-MS, un modèle cinétique détaillé (Chang et Senkan, 1988 et 1989) comprenant 53 espèces mises en jeu dans 147 réactions réversibles a été mis au point par comparaison expérience-modélisation. Un grand nombre de données thermochimiques et thermophysiques inexistantes notamment pour les composés chlorés acétyléniques en C2 et C3 tels que $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{O}$, $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{O}$, C_2HCl , C_3HCl_5 , C_2HCl_5 ,... ont du être estimées. Un accord satisfaisant est observé dans le cas des espèces chlorées telles que C_2HCl_3 , Cl_2 et HCl et

dans le cas de CO et CO₂. Par contre en ce qui concerne les espèces organochlorées du type CHCl₂, COCl, CCl₃COCl, CHCl₃, C₂H₅Cl, C₃H₅Cl,...une différence d'un facteur compris entre 10 et 50 est généralement observée entre expérience et modèle. Grâce à une analyse de sensibilité les chemins réactionnels principaux responsables de l'évolution des produits et des intermédiaires réactionnels ont pu être mis en évidence (figure 6). Des désaccords existent encore entre l'expérience et le modèle; une analyse expérimentale détaillée, en particulier des composés organochlorés de haut poids moléculaire est encore nécessaire. D'autre part, une validation du modèle dans le cas des espèces labiles telles H, O, OH et Cl par exemple et dans des conditions différentes de celles des flammes (fours d'incinération, tube à choc,...) semble indispensable.

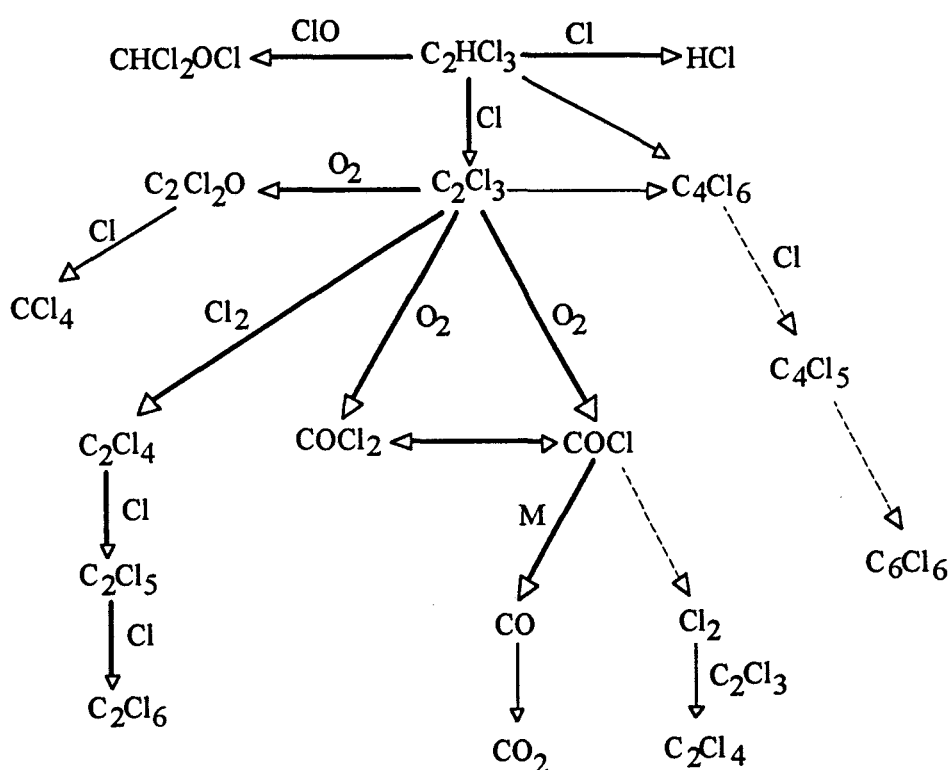


Figure 6: Schéma réactionnels de la combustion du trichloroéthylène (Chang et Senkan, 1989)

Dans le cas des flammes 1,2-C₂H₄Cl₂/CH₄ (Kassem et Senkan, 1989 et 1991), l'effet de la richesse et du rapport Cl/H a été étudié expérimentalement. Des composés à forte teneur en élément chlore ont pu être mis en évidence. Le rôle des espèces telles que C₂Cl₄, C₂HCl₃, C₂H₂Cl₂, C₂HCl, CCl₄, CHCl₃, Cl₂ et COCl₂ est discuté de façon qualitative. Le but du travail, qui se poursuit actuellement, est de mettre au point un mécanisme de combustion du 1,2-C₂H₄Cl₂ qui rend compte de ces résultats et de données obtenues précédemment sur la pyrolyse du 1,2-dichloroéthane en réacteurs statique et dynamique.

II. Travaux de CUNDY et col.

Cundy et ses collaborateurs (Miller, Senser, Cundy et Matula, 1984; Senser, Morse et Cundy, 1985a et 1985b; Senser et Cundy, 1986, 1987; Cundy, Morse et Senser, 1986; Cundy, Morse, Lester et Senser, 1987) ont également étudié expérimentalement les conditions de dégradation thermique de composés organochlorés dans des conditions de pyrolyse et d'oxydation (CH_3Cl , en tube à choc) et dans des flammes de prémélange stabilisées à pression atmosphérique (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CCl_4).

L'originalité de leur travail a consisté à mettre au point un dispositif expérimental performant tant au niveau du choix des systèmes d'injection des dérivés organochlorés que de l'analyse des espèces moléculaires stables.

Le dispositif expérimental (figure 7) utilisé comprend un brûleur à flamme plate, de type McKenna en acier inoxydable, thermostaté par une circulation d'eau chaude. Le mélange des réactifs est effectué grâce à des rotamètres. Les chlorohydrocarbures liquides sont placés dans un réservoir pressurisé entre 3 et 4 atmosphères avec de l'azote (figure 8). Sous l'effet de la pression, le liquide est injecté avec une seringue dans une chambre d'évaporation maintenue à température constante (60°C); il se trouve alors entraîné vers le brûleur par le mélange CH_4/Air .

La flamme est échantillonnée à l'aide d'une microsonde en quartz couplée à un système de prélèvement en Pyrex d'un volume d'environ 100 cm^3 . Les gaz recueillis à une pression de 50 Torr sont ensuite injectés, par l'intermédiaire de deux boucles d'échantillonnage en nickel, dans le dispositif d'analyse chromatographique qui se compose d'un chromatographe muni d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Un système de vannes permet à l'échantillon d'être injecté simultanément vers deux voies différentes. La première voie d'analyse est constituée de deux colonnes, Porapak N et Q, placées en série: elle assure la séparation des hydrocarbures et des chlorohydrocarbures détectés par le FID. Les gaz permanents sont séparés sur la seconde voie d'analyse, constituée d'une colonne Porapak N placée en série avec un tamis moléculaire MS5A, et détectés sur le TCD. Les colonnes sont programmées en température de manière à réduire le temps d'analyse à environ 42 minutes.

Dans le cas des flammes $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{Air}$ ($1,15 < \Phi < 1,35$) et dans ces conditions d'analyse, à l'exception du monochlorométhane CH_3Cl , aucun composé chloré n'a pu être mesuré quantitativement. Les espèces chlorées telles que CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , C_2HCl_3 ,

C_2Cl_4 , $1,1,1-C_2H_3Cl_3$ et $1,2-C_2H_4Cl_2$ ont été mises en évidence à l'état de traces. Dans des études ultérieures (Senser et Cundy, 1987), les auteurs adopteront une nouvelle configuration de colonne (figure 9) afin d'améliorer la séparation et les limites de détection: les hydrocarbures et les chlorohydrocarbures sont séparés par une colonne en nickel remplie de Caropak B contenant 1% de SP1000 et reliée au FID. La séparation de CO_2 , CO , O_2 et N_2 s'effectue sur une colonne Chromosorb 102 placée en série avec le tamis moléculaire MS5A. Entre ces deux colonnes une vanne de commutation à 10 voies permet d'envoyer le CO_2 directement sur le TCD afin d'éviter la pollution du tamis moléculaire. L'ensemble du dispositif fonctionne avec un seul chromatographe. Cette configuration a amélioré de façon notable la limite de détection des composés chlorohydrocarbonés.

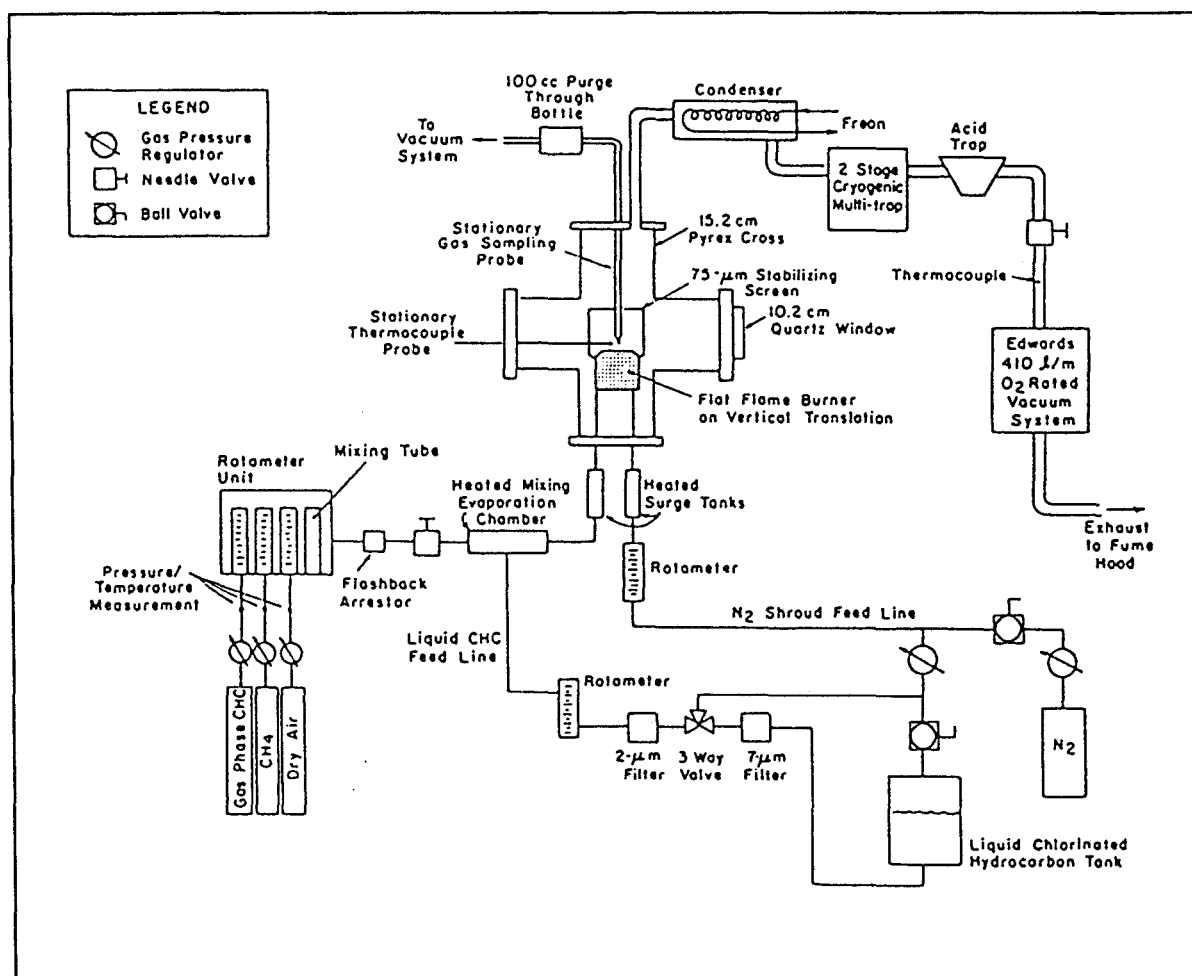


Figure 7: Schéma général du dispositif expérimental utilisé par Cundy et ses collaborateurs.

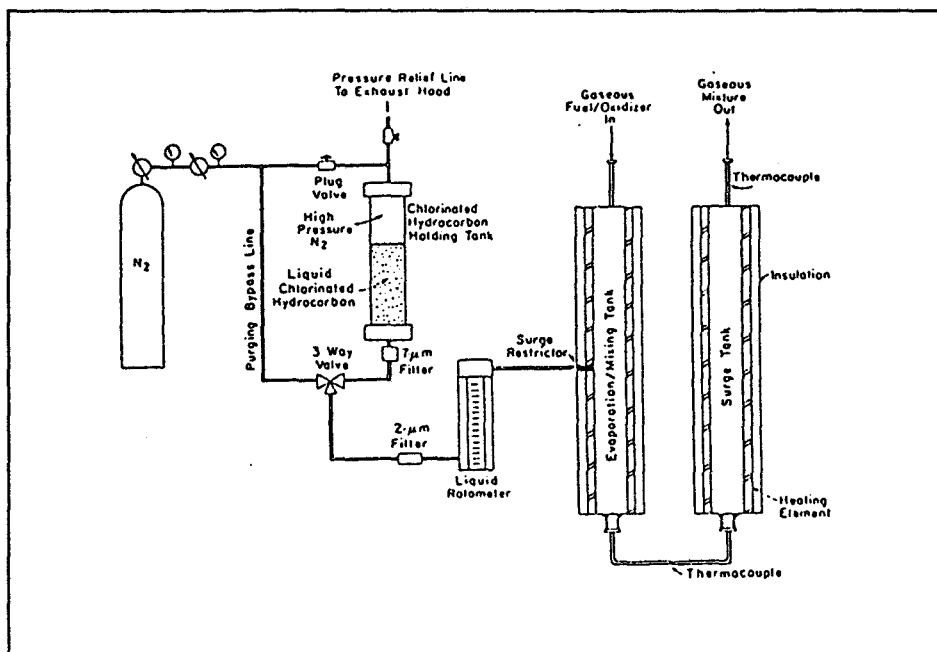


Figure 8: Schéma du dispositif d'alimentation en chlorohydrocarbures liquides utilisé par Cundy et ses collaborateurs.

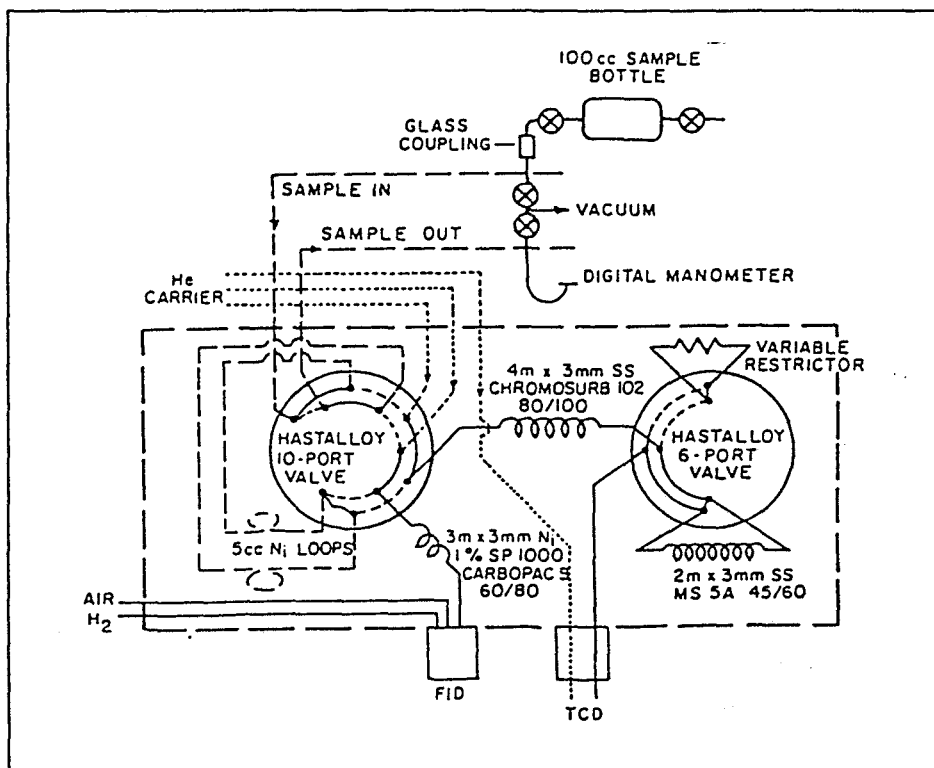


Figure 9: Dispositif d'analyse chromatographique utilisé par Cundy et ses collaborateurs.

Un exemple de chromatogramme caractéristique des composés hydrocarbonés chlorés ou non en C1 et C2, obtenu avec le FID dans le cas d'une flamme riche $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, est représenté sur la figure 10.

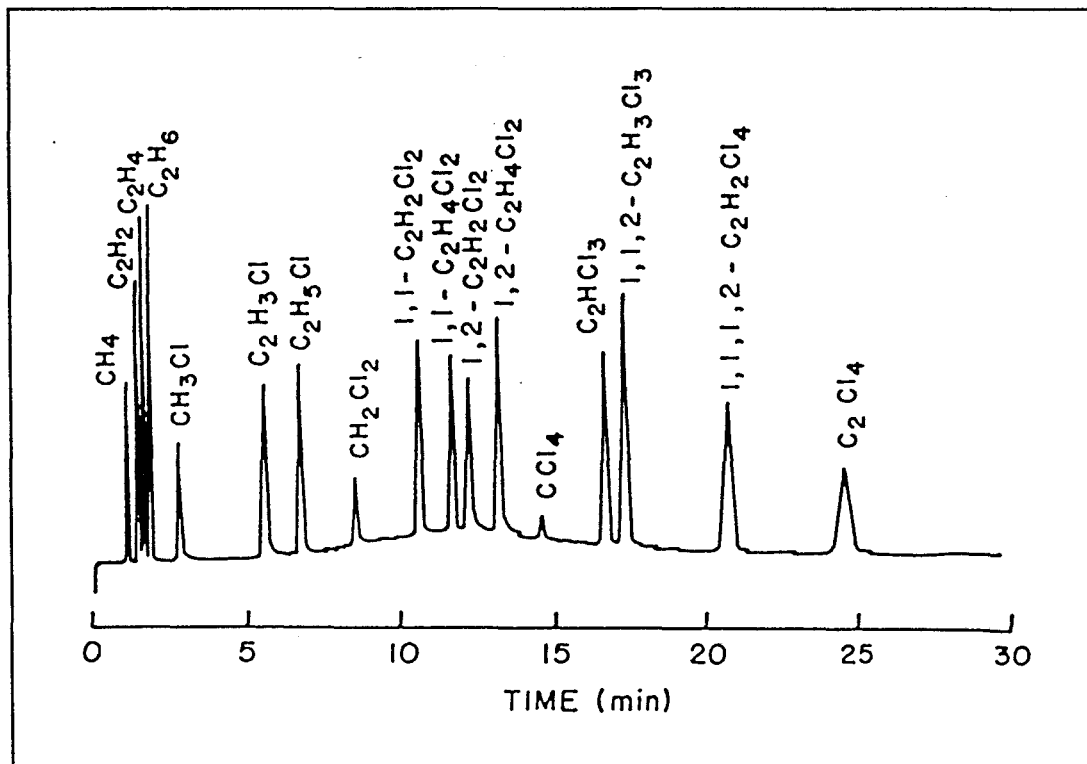


Figure 10: Chromatogramme caractéristique des espèces détectées par le FID dans le cas de flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (Senser et Cundy, 1987).

Dans tous les cas, les mesures de température sont effectuées avec un thermocouple Pt/Pt-13%Rh non recouvert. Différentes flammes $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Air}$, $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{Air}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{Air}$ et CCl_4/Air ont été étudiées en utilisant ce dispositif expérimental. Les auteurs se sont surtout intéressés au comportement des intermédiaires hydrocarbonés tels que C_2H_6 , C_2H_2 et C_2H_4 .

Généralement les résultats obtenus sont similaires à ceux observés par Senkan et ses collaborateurs. Cependant, quelques différences, notamment dans la forme des profils d'évolution de certains intermédiaires réactionnels, existent. Elles ont fait l'objet de remarques de la part de chacun de ces groupes de recherche.

Senser, Morse et Cundy (1985b) ont effectué une étude sur l'évolution des profils de fraction molaire des composés intermédiaires: les auteurs distinguent deux catégories de composés intermédiaires selon leur évolution dans la flamme. Les produits intermédiaires de type A se caractérisent par une formation rapide et exponentielle dans la flamme, suivie d'une consommation brutale. La majorité des produits intermédiaires de combustion suit ce type de comportement (C_2H_2 , C_2H_4 , CH_3Cl , C_2H_3Cl , $1,1-C_2H_2Cl_2$, $1,2-C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 ,...). Ces produits sont généralement détruits avant d'atteindre les gaz brûlés, contrairement aux produits intermédiaires de type B. Le comportement de ces derniers se caractérise par un accroissement lent de la concentration, accompagné d'une consommation très lente et partielle après le maximum. Bien que minoritaires, les produits décrivant ce type de comportement sont très importants car leur présence dans les gaz brûlés fait d'eux des polluants potentiels ($CHCl_3$,...) (figure 11).

C'est la distinction entre les comportements des intermédiaires qui est remise en cause par Senkan, qui explique le comportement de type A par une interaction flamme-sonde de prélèvement.

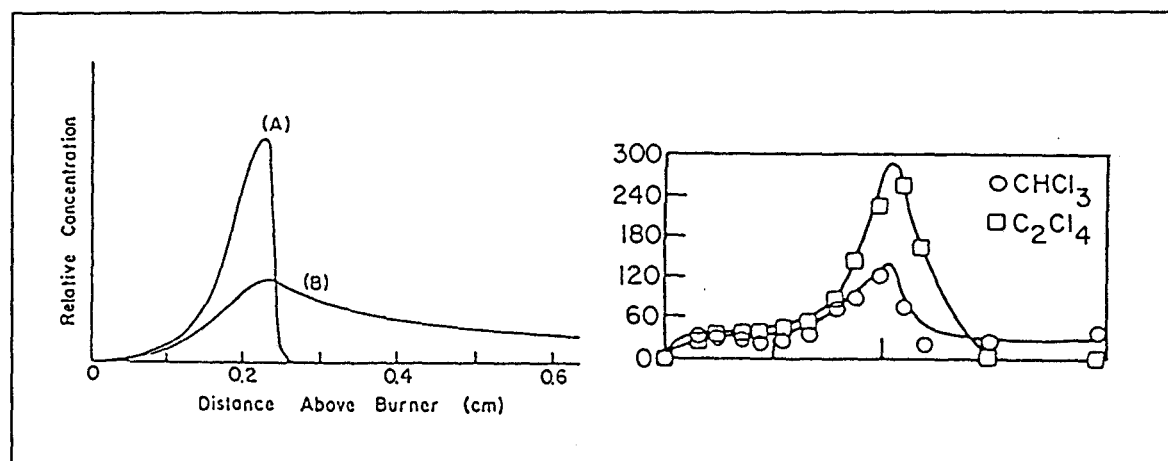


Figure 11: Profils de fraction molaire de C_2Cl_4 (comportement de type A) et $CHCl_3$ (comportement de type B) dans une flamme $CH_4/CH_2Cl_2/O_2/N_2$ (Senser et col., 1985).

Selon Senkan (Karra et Senkan, 1987), la forme des profils de fraction molaire des intermédiaires réactionnels et en particulier C_2H_2 et C_2H_4 est discutable. Les mesures auraient été réalisées en présence de fortes interactions flamme-sonde, déformant ainsi les profils expérimentaux. En particulier, Cundy et col. présentent une pénétration de CH_3Cl très importante dans les gaz brûlés. Selon Senkan, si on considère qu'il n'y a aucune interaction flamme-sonde, le caractère relativement "fragile" du monochlorométhane CH_3Cl

rend cette pénétration peu probable. En réponse à Senkan, Morse (Morse et col., 1989) explique qu'étant donnée l'importance de la réaction $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$, la destruction complète et rapide de CH_3Cl dans les flammes riches (telles que celles étudiées par Senkan et col.) n'est pas surprenante. Cundy et col. travaillent à des richesses inférieures (comprises entre 1,15 et 1,35) et il n'est donc pas exclu, a priori, que cette disparition rapide de CH_3Cl ne soit pas effectivement observée.

Senser et Cundy (1986) ont comparé les profils expérimentaux des espèces CH_4 , O_2 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , CO , CO_2 , C_2H_2 et C_2H_4 pour deux flammes de chlorohydrocarbure: $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Air}$ et $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{Air}$ (figure 12). Pour comparer les deux flammes de caractéristiques différentes (combustibles, vitesse et température de flamme), les auteurs ont normalisé les résultats en fonction du pourcentage de conversion de carbone. Les résultats font apparaître une similitude dans l'évolution des profils des espèces dans les deux flammes, bien que les combustibles soient différents.

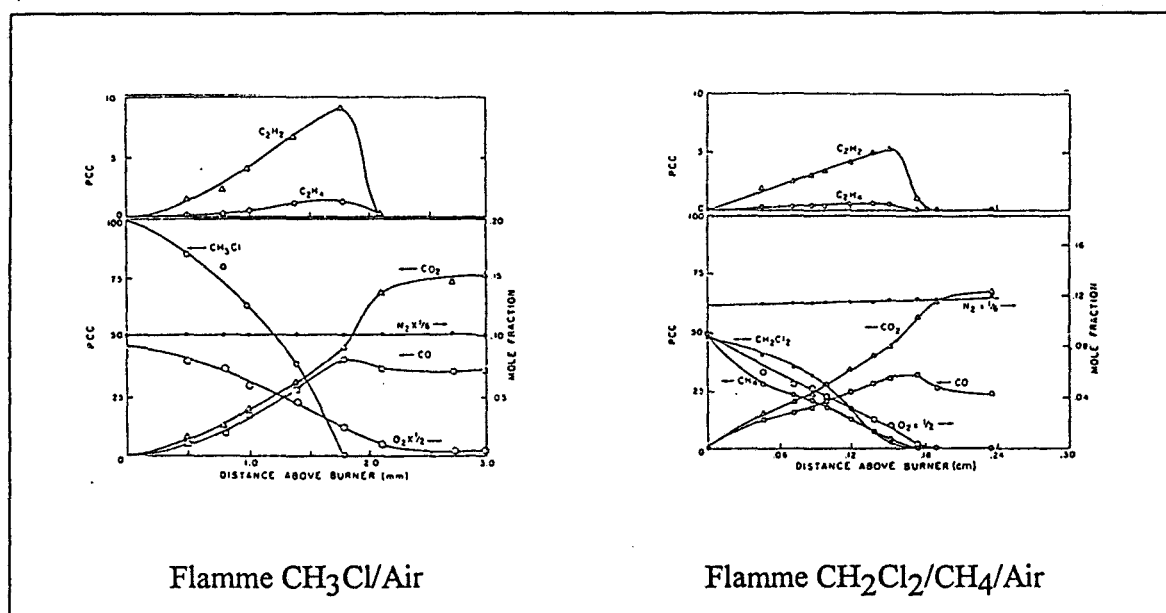
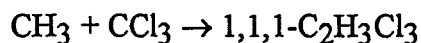


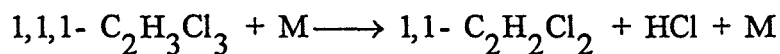
Figure 12: Profils expérimentaux obtenus dans le cas d'une flamme $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Air}$ ($P=750$ Torr; $R=\infty$; $\Phi=1,15$ et $\text{Cl}/\text{H}=0,33$) et d'une flamme $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{Air}$ ($P=750$ Torr; $R=1$; $\Phi=1,15$ et $\text{Cl}/\text{H}=0,33$) (Senser et Cundy, 1986).

Cundy et col. (1987) et Morse et col. (1989) ont été les premiers à effectuer l'étude détaillée de flammes $\text{CH}_4/\text{CCl}_4/\text{Air}$. Un schéma réactionnel est proposé (figure 13). Les radicaux méthyle jouent un rôle important. En se recombinant avec les radicaux CCl_3 ,

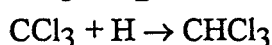
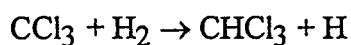
formés initialement par décomposition ou attaque radicalaire de CCl_4 , ils donnent le 1,1,1-trichloroéthane



Ce dernier se décompose et conduit à la formation de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$



De même, l'hydrogénation de CCl_3 et sa recombinaison rapide avec les atomes d'hydrogène



expliquent la formation rapide du dichloroéthène 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ et du trichlorométhane CHCl_3 observées expérimentalement.

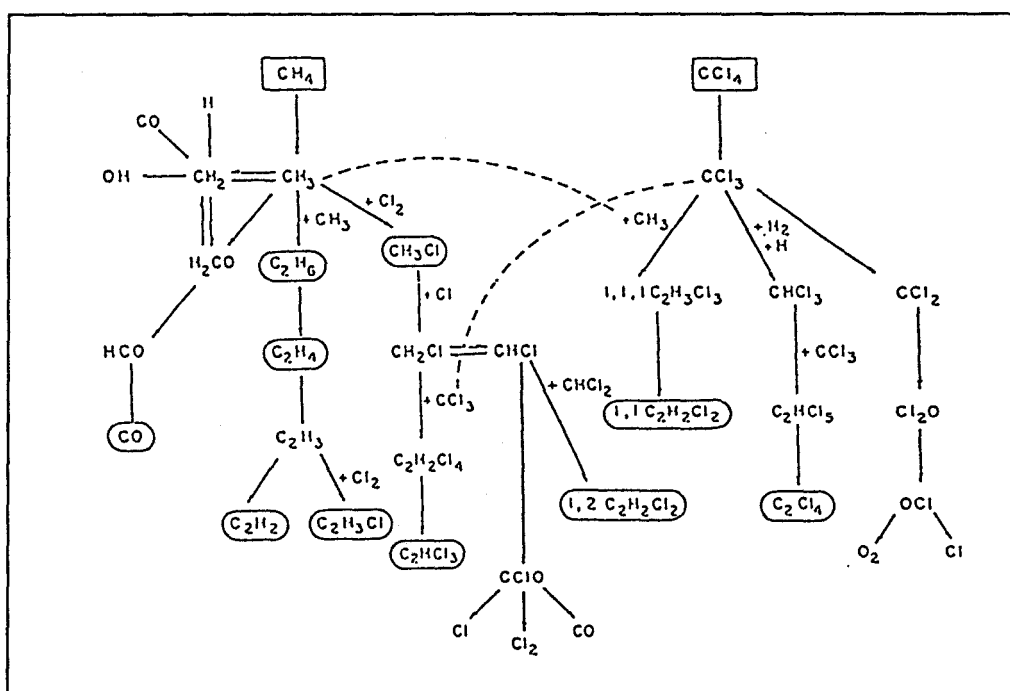
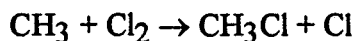


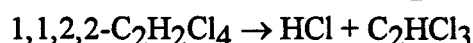
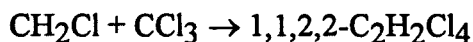
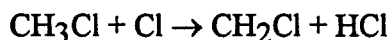
Figure 13: Schéma cinétique du mécanisme réactionnel proposé par Cundy et col. (1987) pour décrire la flamme $\text{CH}_4/\text{CCl}_4/\text{Air}$ ($P = 760$ Torr; $\Phi = 1,03$; $\text{Cl}/\text{H} = 0,33$). Les espèces mesurées expérimentalement sont entourées.

La chloration des radicaux méthyle conduit à la formation de CH_3Cl .

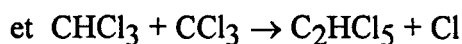
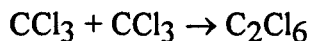


et par conséquent permet d'expliquer la diminution de l'intermédiaire C_2H_6 lorsqu'on ajoute CCl_4 à la flamme de méthane.

Le schéma réactionnel suivant



permet d'expliquer la formation du trichloroéthylène, qui apparaît dans la flamme après CH_3Cl . L'évolution du tétrachlorure d'éthylène C_2Cl_4 pourrait s'expliquer grâce aux deux sous-mécanismes suivants:



qui sont étroitement liés au comportement du radical CCl_3 .

III. Travaux de PURI et col.

Très récemment Lee et col (1993), Lee et Puri (1993a et 1993b), Yang et Puri (1993) ont proposé, à partir d'un mécanisme chimique complexe (38 espèces, 358 réactions élémentaires), des mécanismes réduit (25 espèces, 63 réactions élémentaires) et global (9 étapes) pour simuler des flammes de prémélange libres ou à contre-courant $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{Air}$ et/ou $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Air}$. Les résultats de la modélisation sont validés en comparant les vitesses de combustion simulées avec celles de flammes déterminées expérimentalement par anémométrie Doppler laser.

Il semble que des comparaisons avec des données expérimentales telles que température, fractions molaires d'espèces majoritaires et radicalaires soient cependant nécessaires pour valider et rendre plus robustes ces différents mécanismes dans d'autres conditions que celles dans lesquelles ils ont été mis au point.

IV. Travaux de BOZZELLI et col.

Liées aux problèmes d'incinération et parallèlement à toutes les études sur les flammes, des expériences en réacteur à écoulement ont été effectuées sur la dégradation thermique des composés organochlorés. Les travaux les plus récents en relation avec notre travail ont été effectués par Barat et col. (1990), Ho et col. (1992) et Ho et Bozzelli (1992).

Ho et col. (1992) ont étudié à pression atmosphérique la décomposition thermique du dichlorométhane dans un mélange H_2/O_2 dilué dans l'argon. Les expériences sont conduites pour des températures comprises entre 873 et 1093 K et des temps de séjour de 0,1 à 2 s. L'identification des espèces est réalisée par GC/MS. Les produits formés sont analysés par chromatographie (TCD et FID). Des composés minoritaires tels que C_2H_4 , C_2H_2 , 1,1- $C_2H_2Cl_2$ et 1,2- $C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 et C_2H_3Cl ont été mis en évidence. L'analyse quantitative de HCl a été réalisée, indépendamment de la chromatographie. Les gaz issus du réacteur sont piégés par de la soude. L'acide chlorhydrique recueilli est ensuite dosé.

Un mécanisme chimique a été développé pour rendre compte des résultats expérimentaux. De nombreuses données thermodynamiques, notamment celles des composés organochlorés ont été calculées à partir de la théorie d'additivités des groupes de Benson (code de calcul THERM (Ritter et Bozzelli, 1991)). Un très grand nombre de constantes de vitesse ont été également estimées ou calculées en utilisant la théorie de l'état de transition (code de calcul CHEMACT (Ritter et col., 1990)). Le mécanisme réactionnel comprend 167 réactions élémentaires mettant en jeu 63 espèces chimiques.

Le dichlorométhane introduit a pour principal effet d'inhiber la conversion de CO en CO_2 . Grâce à une analyse de sensibilité effectuée à partir du modèle, on montre que la réaction $OH + HCl \rightarrow H_2O + Cl$ conduit à une diminution importante de OH qui ralentit de façon significative la réaction $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$.

Afin de valider, dans d'autres conditions et notamment dans les flammes à des températures plus élevées, le mécanisme réactionnel précédemment développé, Ho et Bozzelli (1992) ont comparé les profils de fraction molaire expérimentaux des flammes $CH_2Cl_2/CH_4/O_2/Ar$ étudiées par Qun et col. (1990) avec leur modèle cinétique. Les figures 14 et 15 font apparaître un accord raisonnable entre les résultats expérimentaux et simulés.

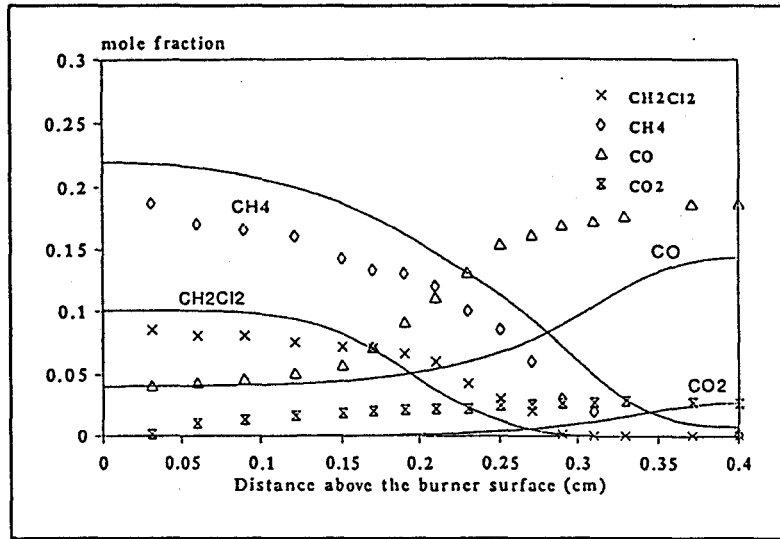


Figure 14: Comparaison du modèle de Ho et col. (1992) avec les profils de fraction molaire expérimentaux de CH_4 , CH_2Cl_2 , CO et CO_2 dans le cas d'une flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($P = 1 \text{ atm.}$; $\Phi = 1,9$; $\text{Cl}/\text{H} = 0,2$) (Qun et col., 1990).

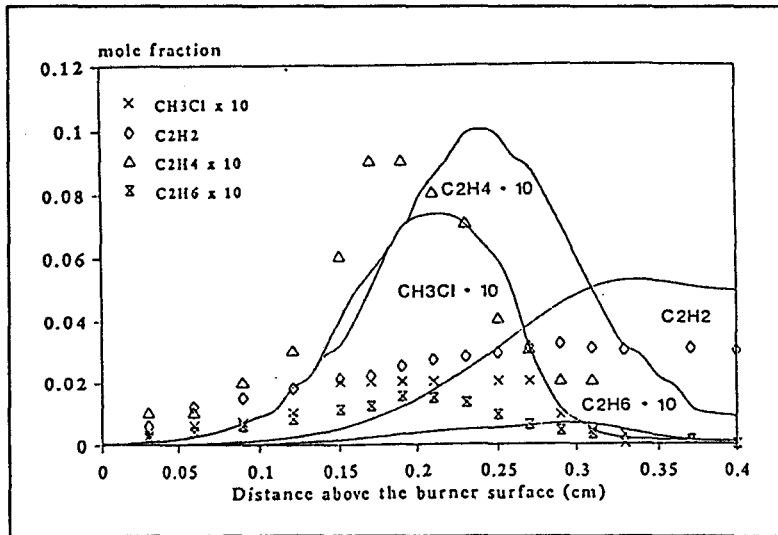


Figure 15: Comparaison du modèle de Ho et col. (1992) avec les profils de fraction molaire expérimentaux de C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et CH_3Cl dans le cas d'une flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($P = 1 \text{ atm.}$; $\Phi = 1,9$; $\text{Cl}/\text{H} = 0,2$) (Qun et col., 1990).

Conclusion.

L'association Record a confié à trois laboratoires de recherche associés au CNRS (Mulhouse, Orléans et Lille) des études destinées à améliorer les connaissances des processus physico-chimiques de dégradation thermique de composés organochlorés. Des études, dont l'objectif est d'établir - et surtout de valider - des mécanismes chimiques détaillés rendant compte de l'influence exercée par des dérivés chlorés sur la combustion d'un hydrocarbure se sont fortement développées aux Etats-Unis. Les mécanismes mis au point à partir d'études en laboratoire pourront ensuite être utilisés pour prévoir la nature et la concentration des produits émis par un incinérateur.

Jusqu'à présent, l'aspect expérimental est et reste le plus étudié avec l'établissement de profils de fraction molaire d'espèces moléculaires stables dans des flammes contenant essentiellement des chlorohydrocarbures simples en C1. L'aspect modélisation de ces flammes est encore peu développé; la mise au point de mécanismes chimiques décrivant la dégradation de composés chlorés est complexe. Le manque de données concernant un grand nombre de paramètres cinétiques, thermodynamiques et de transport nécessite en effet le calcul ou l'estimation d'un grand nombre d'entre-elles. Les modèles actuels ont été développés principalement dans le cas de flammes contenant du monochlorométhane CH_3Cl . A notre connaissance, seul Bozzelli a publié, à ce jour, un modèle dans le cas de mélanges H_2/O_2 contenant du dichlorométhane CH_2Cl_2 . Les modèles actuellement proposés (Senkan et Bozzelli) sont validés de façon satisfaisante dans le cas des composés moléculaires stables.

Les études effectuées à Lille et Orléans sur les mêmes types de composés se distinguent des programmes de recherche américains par l'utilisation de techniques d'identification et de dosage des espèces chimiques plus performantes fournissant des données expérimentales plus détaillées sur les espèces atomiques et radicalaires en plus des espèces moléculaires. Pour rendre plus robustes les mécanismes cinétiques de dégradation des composés organochlorés, il est en effet indispensable d'accéder aux profils de fraction molaire d'espèces atomiques et radicalaires telles que H, O, OH, Cl, CH_3 , CH_2Cl , CHCl_2 ... en utilisant des techniques expérimentales appropriées.

Chapitre II
Méthodes Expérimentales

CHAPITRE II

METHODE EXPERIMENTALE

I. Description du dispositif expérimental	45
1. Dispositif d'alimentation du brûleur	45
2. Brûleur à flamme plate	47
3. Système de prélèvement des échantillons gazeux	48
4. Circuit d'évacuation des gaz brûlés	49
5. Système d'analyse des échantillons	50
II. Caractéristiques des flammes	51
1. Caractérisation des flammes	51
2. Compositions et caractéristiques des flammes étudiées	53
III. Analyse des espèces moléculaires	55
1. Prélèvement et injection des échantillons	55
2. Identification des produits formés par chromatographie en Phase Gazeuse couplée à une analyse par Spectrométrie de masse (GC/MS).	56
3. Dispositif d'analyse chromatographique	59
a. Procédure expérimentale	59
b. Système d'acquisition des données chromatographiques	60
c. Espèces moléculaires mesurées dans les flammes étudiées	60
IV. Analyse des espèces labiles par Résonance Paramagnétique Electronique	63
1. Principe de la Résonance Paramagnétique Electronique	63
2. Appareillage de Résonance Paramagnétique Electronique	63
3. Etude spectroscopique des espèces paramagnétiques détectées.	64

a. Spectres de Résonance Paramagnétique Electronique des espèces labiles détectées.	64
a.1. Atome d'hydrogène H.	64
a.2. Atome d'oxygène O.	65
a.3. Atome de chlore Cl.	65
a.4. Molécule de dioxygène O ₂ .	66
a.5. Radical hydroxyle OH.	67
a.6. Molécule de monoxyde d'azote NO.	67
b. Choix des conditions spectroscopiques.	68
4. Mesure des fractions molaires en espèces paramagnétiques.	69
a. Expression de la concentration en spins.	69
b. Mesure des concentrations absolues.	71
V. Mesure du radical OH par Fluorescence Induite par Laser	73
1. Principe de la Fluorescence Induite par Laser.	73
2. Dispositif expérimental.	75
3. Obtention des profils quantitatifs.	76
VI. Mesure de la température par Thermocouple	78
1. Dispositif expérimental	78
2. Correction des températures	79
3. Influence de la présence de la sonde sur la température	83

I. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Le dispositif expérimental (Figure 16) utilisé a été conçu initialement au laboratoire pour étudier à basse pression des flammes de prémélange laminaires (Pauwels, 1990). Différentes modifications ont été apportées pour l'utiliser dans le cas des flammes contenant des espèces chlorohydrocarbonées.

Il se compose de cinq parties:

- 1 - Le dispositif d'alimentation du brûleur.
- 2 - Le brûleur à flamme plate.
- 3 - Le système de prélèvement des échantillons gazeux.
- 4 - Le circuit d'évacuation des gaz brûlés.
- 5 - Les différents systèmes d'analyse des échantillons prélevés.

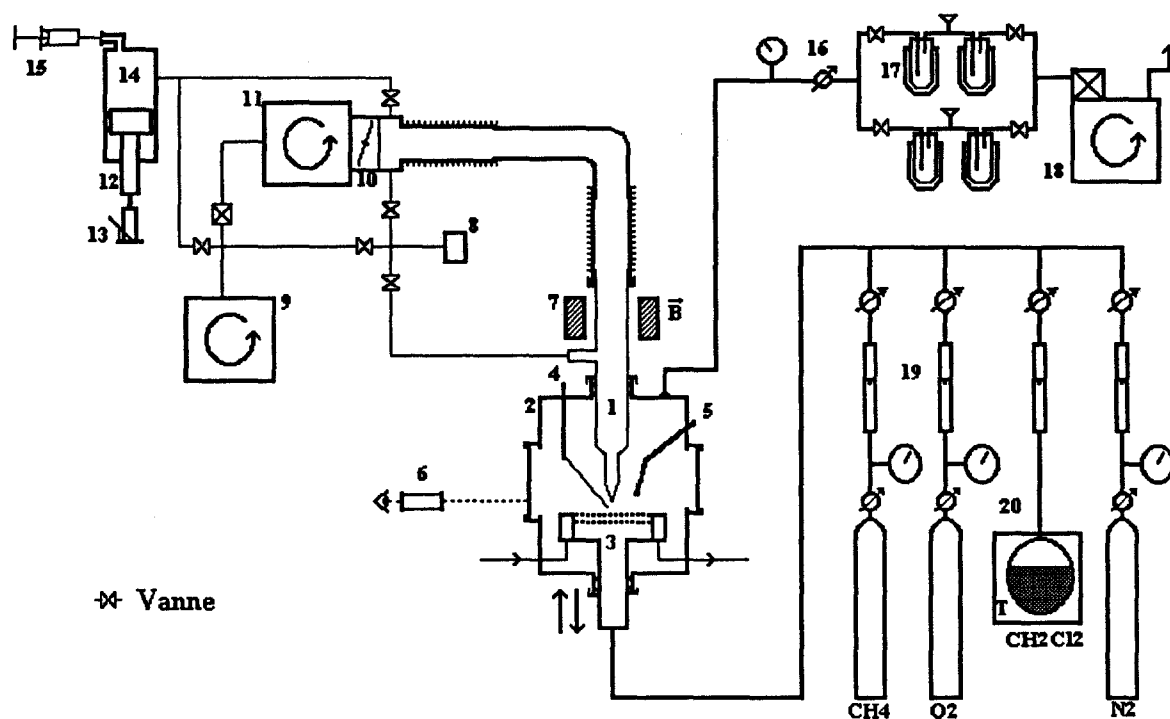
Chacune de ces parties sera considérée successivement.

1. Dispositif d'alimentation du brûleur.

Le brûleur est alimenté par l'intermédiaire d'un mélangeur relié à un ensemble de débitmètres et de manomètres à lame d'acier. Les débits des différents gaz sont repérés par des débitmètres-rotamètres (de type Houdec) et réglés aux valeurs désirées par l'intermédiaire de vannes à aiguille (19).

Liquide à température ambiante, le dichlorométhane gazeux est obtenu en chauffant le liquide dans un bain thermostaté à 308,5 K (20). Dans ces conditions, la pression de vapeur du dichlorométhane (635 Torr) (Figure 17) est suffisante pour maintenir un débit constant contrôlé par un débitmètre-rotamètre porté à la même température.

Les débitmètres-rotamètres sont étalonnés en mesurant, en fonction du temps et au moyen d'une jauge de pression capacitive (MKS type Baratron), la variation de pression lors de la détente du gaz correspondant dans un volume étalon. Le mélange hydrocarbure/chlorohydrocarbure/oxygène/azote est conduit vers le brûleur à flamme plate grâce au mélangeur, qui est maintenu à la température d'environ 60°C au moyen de cordons chauffants, afin d'éviter tout risque de condensation.



- | | |
|--|--|
| 1. Sonde en quartz | 11. Pompe secondaire de type Roots |
| 2. Enceinte étanche | 12. Piston |
| 3. Tête du brûleur | 13. Vérin à main |
| 4. Thermocouple | 14. Enceinte de prélèvement des gaz |
| 5. Allumeur | 15. Seringue à gaz (→ système d'analyse) |
| 6. Cathétomètre | 16. Vanne de réglage (pression brûleur) |
| 7. Cavité résonante RPE | 17. Pièges à azote liquide |
| 8. Jauge de pression capacitive(0-10 Torr) | 18. Groupe de pompage |
| 9. Pompe primaire à palettes | 19. Débitmètres |
| 10. Vanne réglable de type Papillon | 20. Bain thermostaté |

Figure 16: Schéma général du dispositif expérimental.

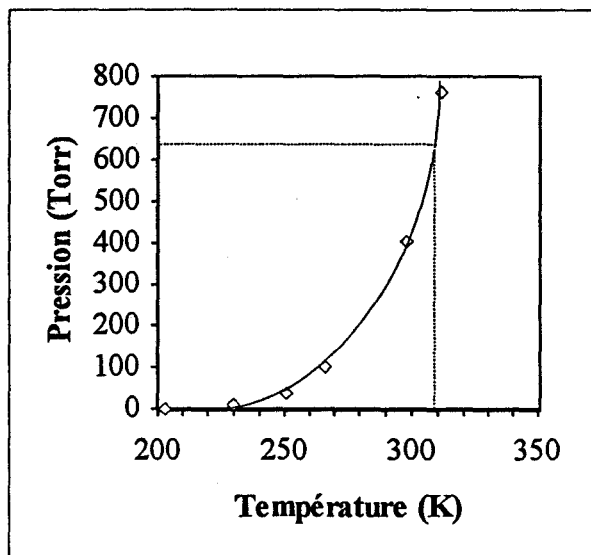


Figure 17: Courbe de tension de vapeur du dichlorométhane.

2. Brûleur à flamme plate.

Le brûleur à flamme plate est constitué d'un disque de laiton de diamètre 65 mm percé de quelques centaines de trous ($\varnothing = 0,8$ mm) et refroidi annulairement par une circulation d'eau chaude (80°C) (3). Il est placé dans une enceinte étanche (de 150 mm de diamètre et de 200 mm de longueur) refroidie par une circulation d'eau thermostatée à 80°C (2).

La nature corrosive des composés étudiés nous a conduit à protéger le brûleur avec un revêtement constitué d'une peinture spéciale (ALU, Revêtement Haute Température, FRAMET Maintenance) résistante à la corrosion et aux hautes températures (environ 600°C). Nous avons pu constater une excellente tenue de ce revêtement dans nos conditions d'utilisation. Cependant, il a été nécessaire d'effectuer périodiquement un nettoyage et un nouveau revêtement du brûleur.

La pression basse dans l'enceinte (80 Torr) est obtenue grâce à une pompe à palettes biétagée (Leybold) (18) et est réglée à l'aide d'une vanne solidaire d'un manomètre à aiguille (16).

Le brûleur est mobile en translation. Son déplacement est contrôlé par une vis moletée. La sonde de prélèvement (1) restant fixe, l'échantillonnage se fait en différentes positions dans la flamme suivant un axe perpendiculaire au brûleur. Les positions du brûleur, du front de flamme, de l'extrémité de la sonde et du thermocouple sont repérées à l'aide d'un cathétomètre (6).

Un orifice étanche de l'enceinte du brûleur permet l'allumage de la flamme par décharge électrique (5). L'obturation de l'orifice de la sonde de prélèvement, ainsi que la contamination des parois de la sonde par la formation de particules de carbone lors de l'allumage nous ont conduits à suivre un protocole particulier d'allumage des flammes: la flamme est allumée à partir d'un mélange pauvre en hydrocarbure maintenu à basse pression (40 Torr) et tout en conservant la pression atmosphérique dans la sonde de prélèvement. Les conditions d'étude des flammes sont ensuite établies.

3. Système de prélèvement des échantillons gazeux.

Le prélèvement des échantillons de la flamme s'effectue au moyen d'une sonde en quartz connectée à un groupe de pompage, constitué d'une pompe primaire biétagée (Edwards série E2M80) (9) et d'une pompe secondaire de type Roots (Edwards série EH500) (11), par l'intermédiaire d'un soufflet et d'un coude en inox de large diamètre ($\varnothing = 40$ mm) qui réduisent au maximum les pertes de charge.

La sonde de prélèvement est constituée d'un tube de quartz de large diamètre ($\varnothing = 25$ mm, L = 360 mm) prolongé d'un petit tube de quartz ($\varnothing = 11$ mm, L = 40 mm) dont l'extrémité conique forme un angle de 40° et présente un trou d'environ $170 \mu\text{m}$. Elle traverse une cavité résonante placée dans l'entrefer de l'électroaimant de l'appareil de Résonance Paramagnétique Electronique.

L'introduction d'un cône de prélèvement dans une flamme a pour effet de la déformer: attachement de la flamme à la sonde, écrasement du front de flamme contre le brûleur,... La perturbation engendrée par le cône peut être minimisée si l'angle d'ouverture est faible. Les travaux de Biordi, Lazzara et Papp (1974b) ainsi que ceux de Smith et Chandler (1986) ont montré qu'en utilisant un cône d'extraction aux parois fines formant un angle d'environ 40° , les profils de concentration obtenus étaient identiques à ceux observés à l'aide des sondes usuelles considérées généralement comme non perturbatrices.

La pression dans la sonde est mesurée à l'aide d'une jauge de pression capacitive 0-10 Torr (MKS Baratron de type 122E) (8). Cette jauge est étalonnée régulièrement à l'aide d'une jauge de pression absolue au mercure de type Mac-Léod.

La pression limite obtenue dans la sonde est fonction de la pression dans le brûleur ($P = 80$ Torr) et du diamètre du trou de la sonde de prélèvement (environ $170 \mu\text{m}$). Dans nos conditions expérimentales, la pression limite est de $4 \cdot 10^{-2}$ Torr. On peut la faire varier en modifiant le réglage de la vanne papillon (Edwards) (10).

A travers le trou de la sonde de prélèvement, l'écoulement des gaz de la chambre de combustion ($P = 80$ Torr) vers la chambre basse pression de la sonde ($p = 4 \cdot 10^{-2}$ Torr) se fait à très grande vitesse. Cette variation de pression provoque une diminution de température importante ($1500\text{K} \rightarrow 300\text{K}$) qui bloque les réactions et par conséquent permet de recueillir un échantillon représentatif de la flamme. Cependant le rapport des pressions dans le brûleur et dans la sonde, de l'ordre de $2 \cdot 10^3$, n'est pas suffisant pour obtenir un flux gazeux supersonique dans la sonde pour donner naissance à un faisceau moléculaire. Il est donc indispensable de tenir compte des réactions susceptibles de détruire les espèces labiles, telles que H, O, OH et Cl, pendant la phase de prélèvement.

4. Circuit d'évacuation des gaz brûlés.

La dégradation des dérivés organochlorés conduit à la formation de produits toxiques et corrosifs. Nous avons mis en place un dispositif de piégeage des produits de combustion afin de protéger notre dispositif expérimental et d'éviter au maximum le rejet dans l'atmosphère de polluants (figure 18).

Ce dispositif est installé entre le brûleur (2) et le système de pompage des gaz (18). Il se compose de deux séries de pièges placés en parallèle. Afin de travailler sur la flamme étudiée de façon continue et étant donnés les débits importants des gaz (environ 350 l/h), chaque voie est constituée de deux pièges à azote liquide ($T = -198^\circ\text{C}$) placés en série. Un filtre à charbon actif permet de piéger les vapeurs acides et de protéger le groupe de pompage (18).

Une surveillance constante et une maintenance (démontages et nettoyages réguliers du dispositif expérimental) fréquente ont été nécessaires.

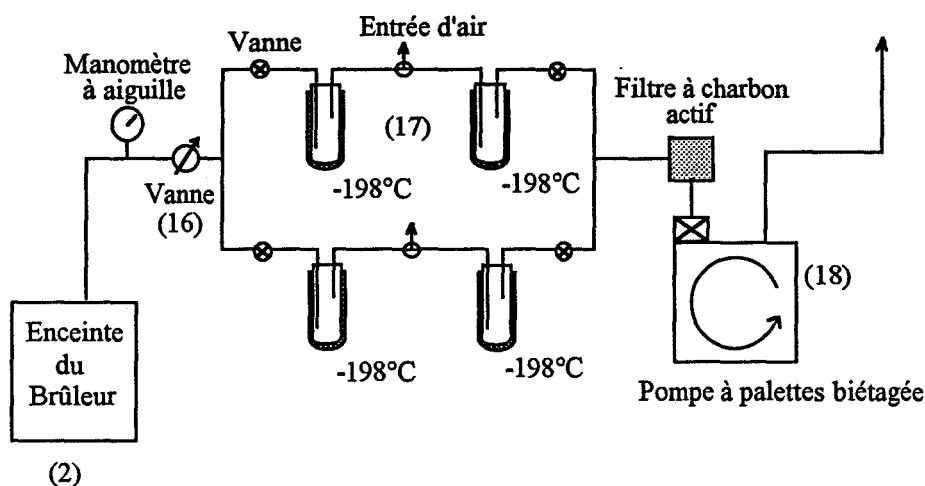


Figure 18: Schéma du dispositif de piégeage des gaz brûlés (les numéros font référence au schéma général du dispositif expérimental de la figure 16).

5. Système d'analyse des échantillons.

Les échantillons prélevés par la sonde, en différentes positions de la flamme, sont analysés à l'aide des techniques suivantes:

Identification des composés moléculaires stables:

Chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse (GC/MS),

Quantification des composés moléculaires stables:

Séparation par chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à une détection par conductivité thermique (TCD) et ionisation de flamme (FID),

Identification et quantification des espèces labiles H, O et Cl:

Résonance Paramagnétique Electronique (RPE),

Identification et quantification du radical hydroxyle OH:

Fluorescence Induite par Laser (FIL).

Les mesures de température ont été réalisées au moyen d'un thermocouple recouvert.

Ces différentes techniques sont développées dans les paragraphes suivants.

II. CARACTERISTIQUES DES FLAMMES ETUDIEES.

1. Caractérisation des flammes.

Une flamme est décrite par la composition du prémélange qui la constitue. La richesse du mélange Φ est définie comme le rapport de la fraction molaire du combustible sur la fraction molaire du comburant divisée par le même rapport à la stoechiométrie

$$\Phi = \frac{\left[\frac{X_{\text{Combustible}}}{X_{\text{Comburant}}} \right]_{\text{exp}}}{\left[\frac{X_{\text{Combustible}}}{X_{\text{Comburant}}} \right]_{\text{sto}}}$$

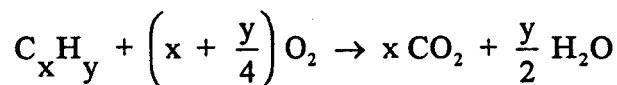
Le facteur de dilution α est défini comme le pourcentage en gaz inerte (N_2) dans le mélange global.

$$\alpha = 100 \cdot X_{N_2}$$

Ces paramètres Φ et α sont en général suffisants pour décrire sa composition.

Dans les flammes étudiées, la dilution a été calculée de manière à maintenir entre l'azote et l'oxygène un rapport 4 voisin de celui correspondant à la composition de l'air.

Dans le cas des hydrocarbures (C_xH_y), ce rapport déterminé par la réaction stoechiométrique de combustion



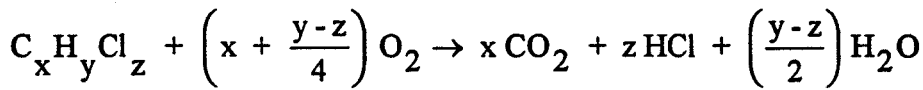
permet de définir la richesse du mélange par l'expression suivante,

$$\Phi = \left(x + \frac{y}{4}\right) \cdot \left(\frac{X_{C_xH_y}}{X_{O_2}}\right)_{\text{exp}}$$

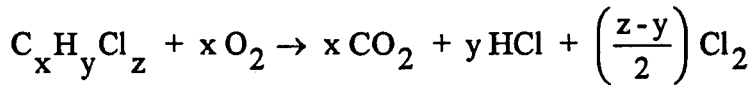
Soit pour le mélange $CH_4/O_2/N_2$,

$$\Phi = 2 \left(\frac{X_{CH_4}}{X_{O_2}}\right)_{\text{exp}}$$

Dans le cas d'une flamme de chlorohydrocarbure ($C_xH_yCl_z$), la réaction de combustion est décrite par la réaction suivante:

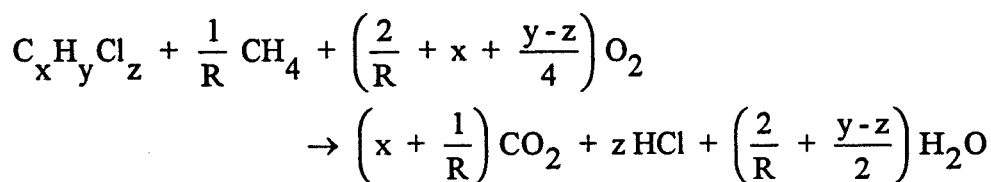


Si $y < z$, la formation du dichlore Cl_2 est prise en considération:

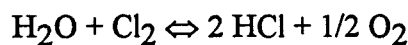


Dans le cas d'une flamme de chlorohydrocarbure, afin de faciliter la combustion et de stabiliser la flamme, on ajoute au mélange un hydrocarbure. Le méthane, qui est l'hydrocarbure le plus simple et dont la combustion est relativement bien connue, est le plus couramment utilisé. Le mélange combustible étant alors constitué de deux composés de nature différente, la richesse ne constitue plus un paramètre suffisant pour caractériser la flamme.

Dans le cas des flammes Hydrocarbure/Chlorohydrocarbure/Air, Senkan et col. (1983) ont utilisé le paramètre R , qui définit les quantités relatives de chacun des deux combustibles constituant le mélange: c'est le rapport fraction molaire du chlorohydrocarbure / fraction molaire de l'hydrocarbure. Ainsi, la réaction de combustion d'un mélange $CH_4/C_xH_yCl_z$ /Air s'écrit:



Les besoins en oxygène du système sont déterminés comme la quantité d'oxygène nécessaire pour convertir la totalité des atomes de carbone en CO_2 , la totalité des atomes de chlore en HCl et le reste des atomes d'hydrogène en H_2O . Cette formulation est raisonnable, puisque aux hautes températures l'équilibre de la réaction de Deacon



favorise la formation de HCl , au détriment de Cl_2 , en déplaçant l'équilibre de la réaction vers la droite.

D'après la relation, qui définit Φ , l'expression de la richesse d'un mélange Hydrocarbure/Chlorohydrocarbure/Air ($C_xH_y/C_xH_yCl_z$ /Air) s'exprime par la relation

$$\Phi = \frac{(2/R) + x + [(y-z)/4]}{x + 1/R} \left(\frac{X_{C_xH_yCl_z} + X_{C_xH_y}}{X_{O_2}} \right)_{\text{exp}}$$

On en déduit l'expression de la richesse d'un mélange $CH_4/CH_2Cl_2/O_2/N_2$

$$\Phi = \left(\frac{2 + R}{R + 1} \right) \left(\frac{X_{CH_2Cl_2} + X_{CH_4}}{X_{O_2}} \right)_{\text{exp}}$$

Le paramètre R permet donc de mieux caractériser une flamme $C_xH_y/C_xH_yCl_z$ /Air. Toutefois, ce paramètre n'est pas suffisamment précis pour faire la distinction entre deux flammes $C_xH_y/C_xH_yCl_z$ /Air contenant chacune un chlorohydrocarbure différent. Senger et col. (1987) ont défini un autre paramètre Cl/H: rapport atomes de chlore / atomes d'hydrogène. Il a pour expression:

$$\frac{Cl}{H} = \frac{zR}{4 + yR}$$

soit, dans le cas du dichlorométhane

$$\frac{Cl}{H} = \frac{2R}{4 + 2R}$$

2. Compositions et caractéristiques des flammes étudiées.

Afin de déterminer l'influence du dichlorométhane sur la chimie de la combustion du méthane, nous avons étudié la flamme $CH_4/O_2/N_2$ ($P=80$ Torr; $\Phi=1,016$), qui constitue notre flamme de référence. A cette flamme, nous avons ajouté 0,925% de dichlorométhane, de manière à conserver la même richesse. Les caractéristiques des deux flammes étudiées sont rassemblées dans le tableau II.1 suivant:

	Flamme	
	CH ₄ /O ₂ /N ₂	CH ₄ /CH ₂ Cl ₂ /O ₂ /N ₂
Pression (Torr)	80	80
% CH ₄	9,44	8,95
% CH ₂ Cl ₂	-	0,925
% O ₂	18,59	18,50
% N ₂	71,96	71,62
Richesse (Φ)	1,016	1,017
Rapport R	-	$1,033 \cdot 10^{-1}$
Rapport Cl/H	-	$4,91 \cdot 10^{-2}$
v_0	27,88	28,05

- où
- R: rapport de la fraction molaire de CH₂Cl₂ sur celle de CH₄,
 - Cl/H: rapport du nombre d'atome de chlore sur celui d'hydrogène dans le mélange initial.
 - v_0 : vitesse initiale d'écoulement des gaz frais (cm.s⁻¹)

Tableau II.1: Caractéristiques des flammes étudiées.

III. ANALYSE DES ESPECES MOLECULAIRES

1. Prélèvement et injection des échantillons.

La figure 19 représente le schéma de principe du dispositif de prélèvement des échantillons gazeux de la flamme en vue de leur analyse par chromatographie en phase gazeuse.

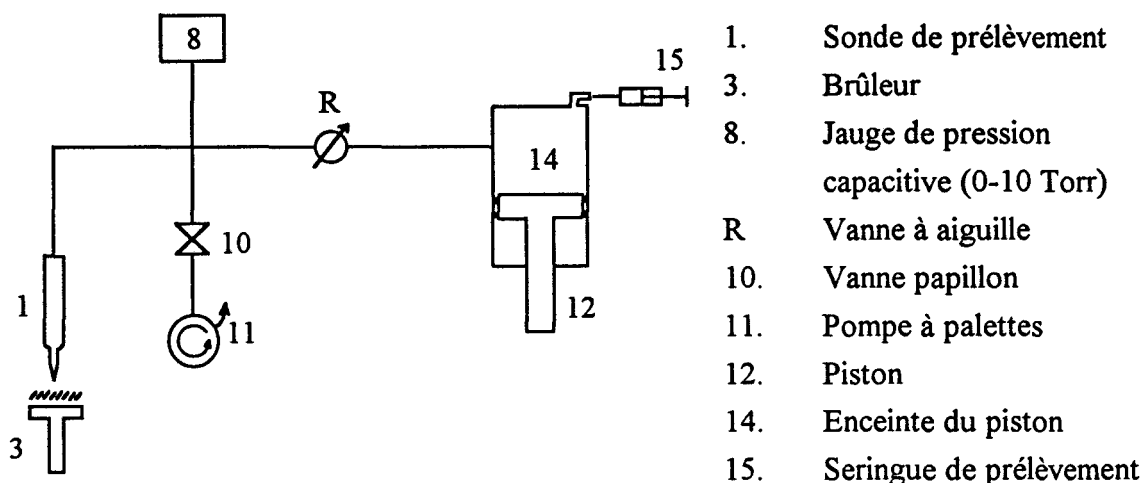


Figure 19: Schéma du dispositif de prélèvement des échantillons gazeux (les numéros font référence au schéma général du dispositif expérimental de la figure 16).

L'enceinte de prélèvement (14) est en acier inoxydable ($\Phi_{\text{intérieur}} = 100 \text{ mm}$). Son volume utile est d'environ 700 cm^3 . Elle est munie à chaque extrémité de deux flasques amovibles entre lesquelles se déplace un piston en téflon (12). Le guidage et le contrôle du mouvement de translation du piston sont réalisés grâce à un vérin hydraulique. L'étanchéité du piston lors du déplacement est assurée par des joints toriques en viton. La flasque supérieure possède un volume d'échantillonnage d'environ 3 cm^3 constitué d'un tube en acier inoxydable, dont l'extrémité comporte un septum. La compression du mélange concentre les gaz prélevés dans ce volume. L'ensemble du système est maintenu à la température de 120°C afin d'éviter les problèmes de condensation.

La fermeture de la vanne papillon (10) isole le système de prélèvement du groupe de pompage, la pression dans la sonde (initialement de $4 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$) augmente alors progressivement et remplit par différence de pression l'enceinte de prélèvement (14). Lorsqu'une pression de 10 Torr est atteinte, la vanne R est fermée. L'échantillon prélevé est

alors comprimé, un échantillon de 5 cm³ est ensuite prélevé grâce à une seringue à gaz (15) et injecté dans le système d'analyse chromatographique.

Le choix d'une seringue comme système d'injection permet d'une part de rendre indépendant le système d'analyse du système de prélèvement et d'autre part d'affiner la séparation des produits par une injection rapide. Les problèmes de condensation dans la seringue à gaz sont évités grâce à un cordon chauffant, qui permet de maintenir dans la seringue une température constante d'environ 50°C. Différents tests ont permis de vérifier la bonne reproductibilité des injections.

2. Identification des produits formés par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à une analyse par Spectrométrie de Masse (GC/MS).

L'identification des différents composés moléculaires, et notamment des composés chlorohydrocarbonés, présents dans les flammes est réalisée grâce à un spectromètre de masse MS HP 5971 quadripolaire, une séparation préalable étant effectuée à l'aide d'un chromatographe HP 5890 équipé d'une colonne capillaire SE 54 (25 m x 0,32 mm).

Grâce à une programmation en température (35°C pendant 1 mm, puis une montée en température de 5°C par minute jusque 150°C), quatre composés chlorés ont pu être mis en évidence: le dichlorométhane CH₂Cl₂, le trichlorométhane CHCl₃, le dichloro 1,2 éthène cis et trans C₂H₂Cl₂ Z et E, le trichloroéthène CHClCCl₂. Ces composés présents à l'état de traces n'ont pu être mesurés quantitativement. Leurs spectres de masse respectifs sont représentés sur la figure 20.

L'utilisation d'une colonne semi-capillaire Poraplot Q (25 m x 0,32 mm), programmée en température de façon identique, a conduit à une meilleure séparation. Deux composés chlorés "légers", le monochlorométhane CH₃Cl et le chlorure de vinyle C₂H₃Cl, non séparés sur la colonne SE54, ont pu être mis en évidence et quantifiés. Leurs spectres de masse respectifs sont représentés sur la figure 21.

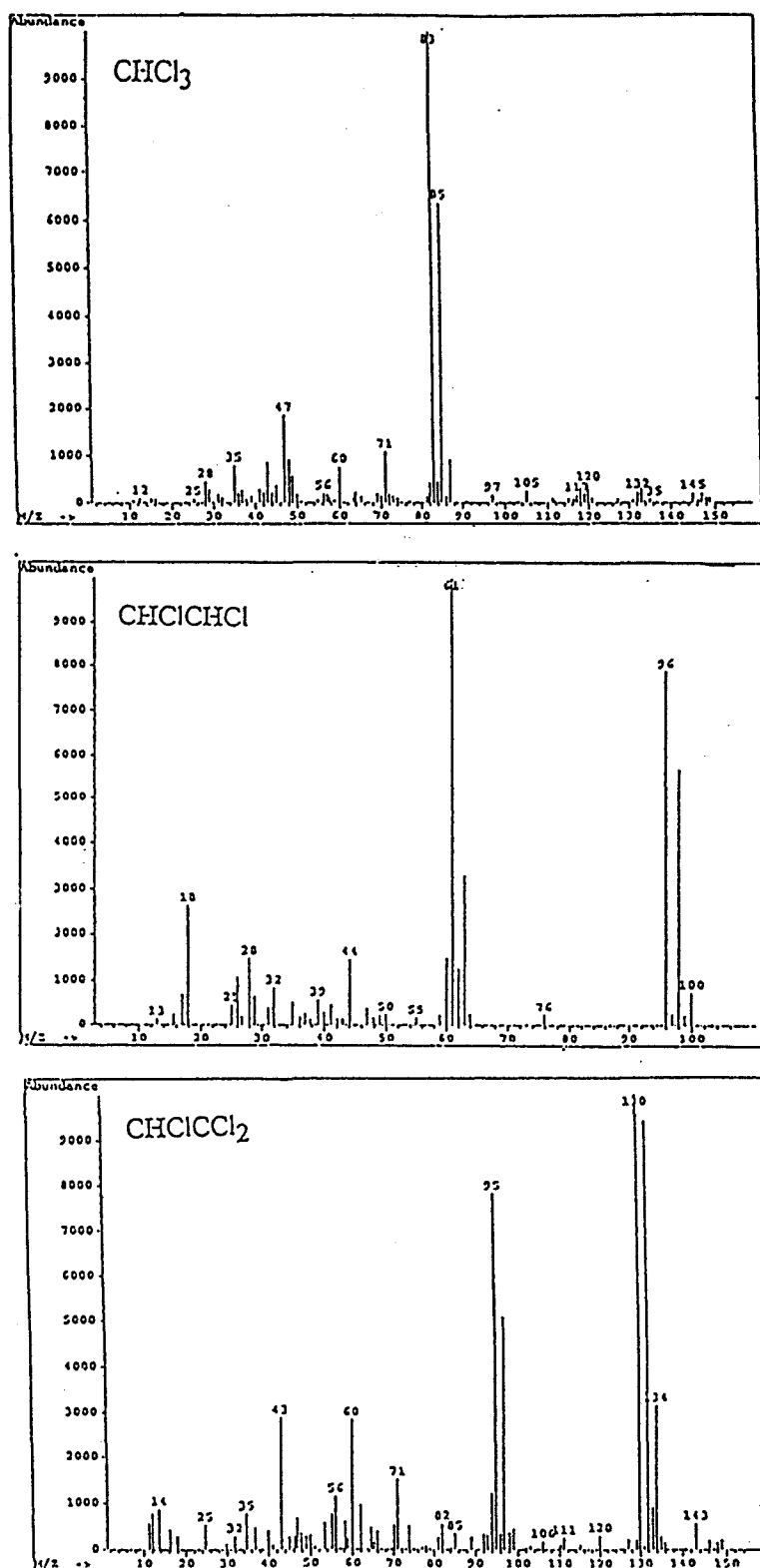


Figure 20: Spectres de masse des espèces chlorées, Trichlorométhane (CHCl₃), Dichloro 1,2 éthène cis et trans (C₂H₂Cl₂-Z et E), Trichloroéthène (CHClCCl₂) détectées à l'état de traces dans la flamme CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂ (P=80 Torr, Φ=1,017; Cl/H=4,91.10⁻²).

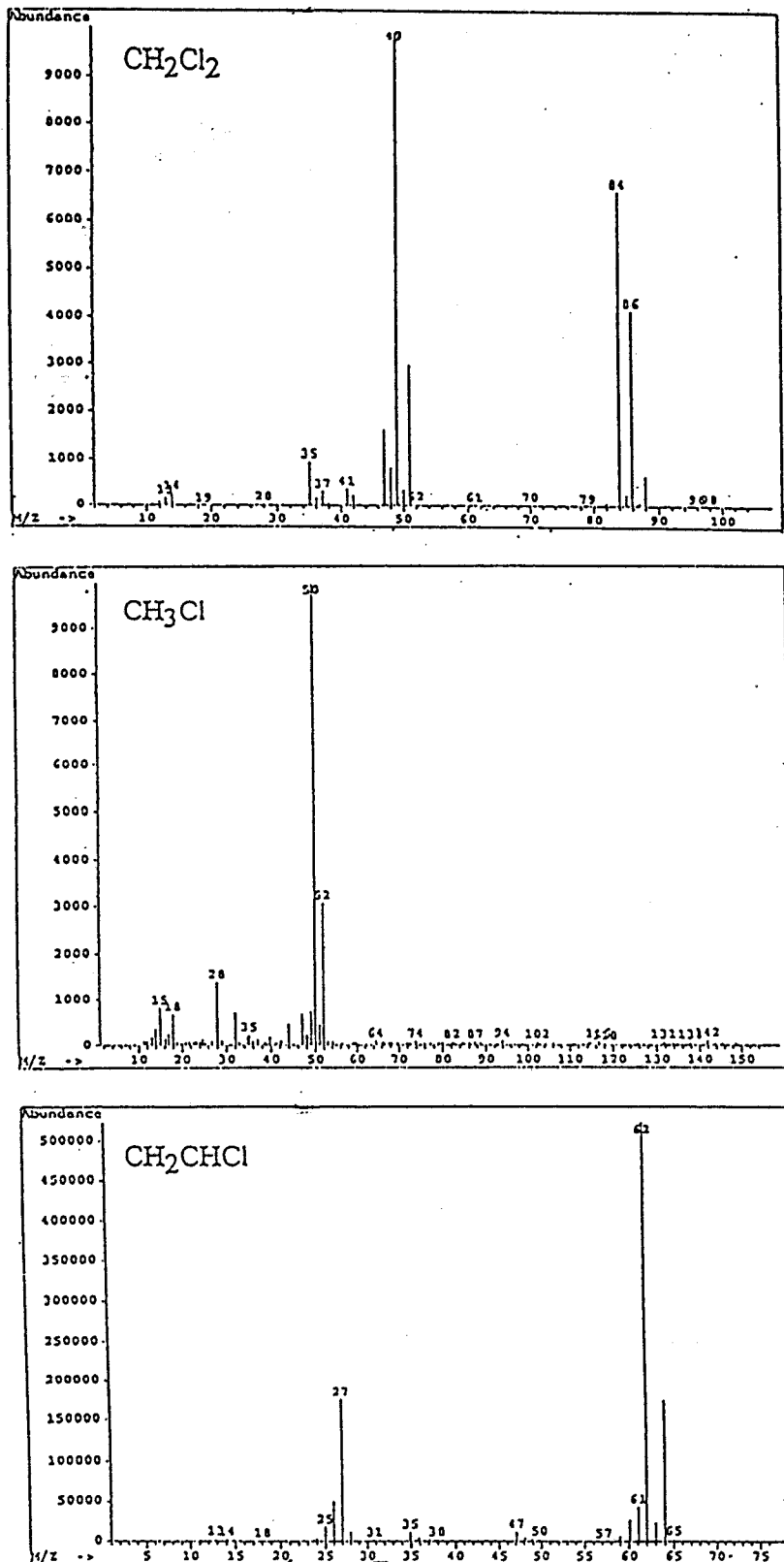


Figure 21: Spectres de masse expérimentaux des espèces chlorées, Dichlorométhane (CH_2Cl_2), Monochlorométhane (CH_3Cl) et Chlorure de vinyle (CH_2CHCl) détectées dans la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P=80$ Torr, $\Phi=1,017$; $\text{Cl}/\text{H}=4,91 \cdot 10^{-2}$).

3. Dispositif d'analyse chromatographique.

a. Procédure expérimentale.

Les profils de fraction molaire des espèces moléculaires ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse. Le dispositif d'analyse chromatographique est schématisé sur la figure 22. Il comprend deux chromatographes placés en série: un chromatographe Shimadzu GC-9A équipé d'une colonne remplie Porapak Q (1/4 de pouce; 3,6 m, Gaz porteur: He 72 cm³/min) et un chromatographe Girdel 30 équipé d'une colonne remplie de Tamis Moléculaire (Molecular Sieve 5A, 5Å, 1/4 de pouce, 4 m, Gaz porteur: He 72 cm³/min). La colonne Porapak Q se prête bien à l'analyse de produits chlorés légers (Senkan et col, 1983).

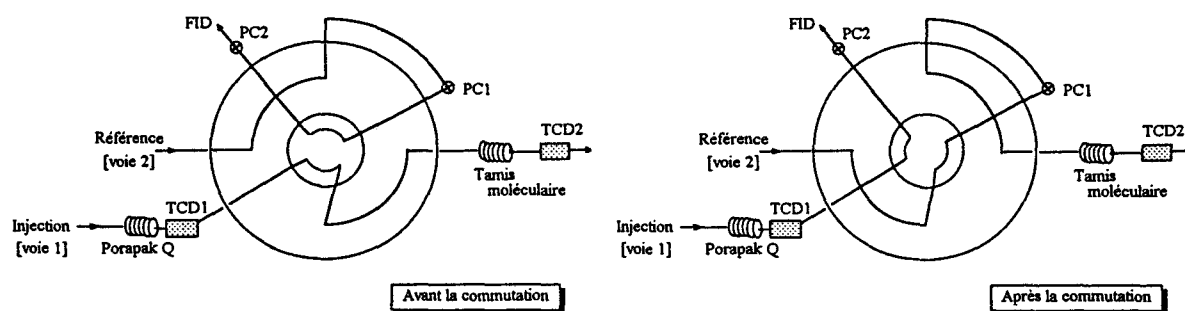


Figure 22: Schéma du dispositif d'analyse chromatographique.

Selon la flamme étudiée, la température du four du chromatographe GC-9A est maintenue constante à 105°C ou une programmation de température est effectuée. Dans ce dernier cas, la température du four reste constante à 105°C pendant 30 minutes, puis une programmation de température de 10° C par minute est effectuée jusqu'à 150° C où la température reste alors constante. Le GC-9A est muni d'un catharomètre TCD1 (Courant de filament : 150 mA; Température du détecteur : 150°C) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

La température du chromatographe Girdel 30 est maintenue constante à 70°C. Son détecteur de type catharomètre (TCD2) est maintenu à une température de 150°C et est parcouru par un courant de filament de 250 mA.

L'utilisation de deux chromatographes placés en série permet, en une seule injection, la séparation d'un maximum d'espèces dans la flamme. Une vanne de commutation (Valco

type T) est placée entre les deux chromatographes afin d'éviter la pollution du Tamis Moléculaire par le dioxyde de carbone et l'eau. Le temps de commutation de la vanne est réglé de manière à ne laisser passer sur le Tamis Moléculaire que les espèces H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 et CO , non séparées par la Porapak Q. Dans nos conditions d'analyse, la commutation a lieu au bout de 3 minutes. Les pertes de charges (PC1 et PC2) sont réglées à l'aide de micro vannes (Nupro type SS-SS1) de façon à rendre négligeables les perturbations de débit lors de la commutation.

b. Système d'acquisition des données chromatographiques.

Le système d'acquisition des données chromatographique est constitué de deux intégrateurs Shimadzu:

- Un intégrateur bi-canal CR4A est relié aux détecteurs TCD1 et FID du chromatographe GC-9A.
- Un intégrateur mono-canal CR3A recueille les signaux issus du détecteur TCD2 du chromatographe Girdel 30.

Une liaison réalisée entre les deux intégrateurs permet de stocker les données sur disquette et de les analyser par la suite: détermination des temps de rétention, calculs des hauteurs et des surfaces des pics,...

c. Espèces moléculaires mesurées dans les flammes étudiées.

Dans le cas de la flamme de référence $CH_4/O_2/N_2$, les espèces mesurées sont les suivantes:

- Sur le TCD1: CO_2 , H_2O
- Sur le TCD2: H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO
- Sur le FID: C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8

Dans le cas de la flamme $CH_4/CH_2Cl_2/O_2/N_2$, en plus des espèces précédentes, les espèces chlorohydrocarbonées, CH_2Cl_2 , CH_3Cl , C_2H_3Cl spécifiques à la chimie du chlore ont été mises en évidence et mesurées. L'acétylène C_2H_2 n'a pu être séparé de l'éthane sur la colonne remplie Porapak Q du dispositif chromatographique, mais il a été mis en évidence

sur le GC/MS et quantifié à l'aide du catharomètre placé en série avec le filtre quadripolaire du GC/MS. La grande réactivité du chlorure d'hydrogène HCl avec les espèces radicalaires (H, O, OH,...) ou moléculaires (H₂O en particulier) n'a pas permis sa mise en évidence par chromatographie. En tenant compte de la réaction de combustion des chlorohydrocarbures, on peut considérer que dans nos conditions expérimentales (haute température) le chlorure d'hydrogène se forme de façon prépondérante. Nous avons donc calculé son profil quantitatif à partir du bilan en élément chlore.

La figure 23 donne un exemple de chromatogrammes obtenus dans le cas de la flamme CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂ (P=80 Torr, $\Phi=1,017$; Cl/H=4,91.10⁻²). L'annexe I présente les courbes d'étalonnage des différentes espèces moléculaires stables mesurées.

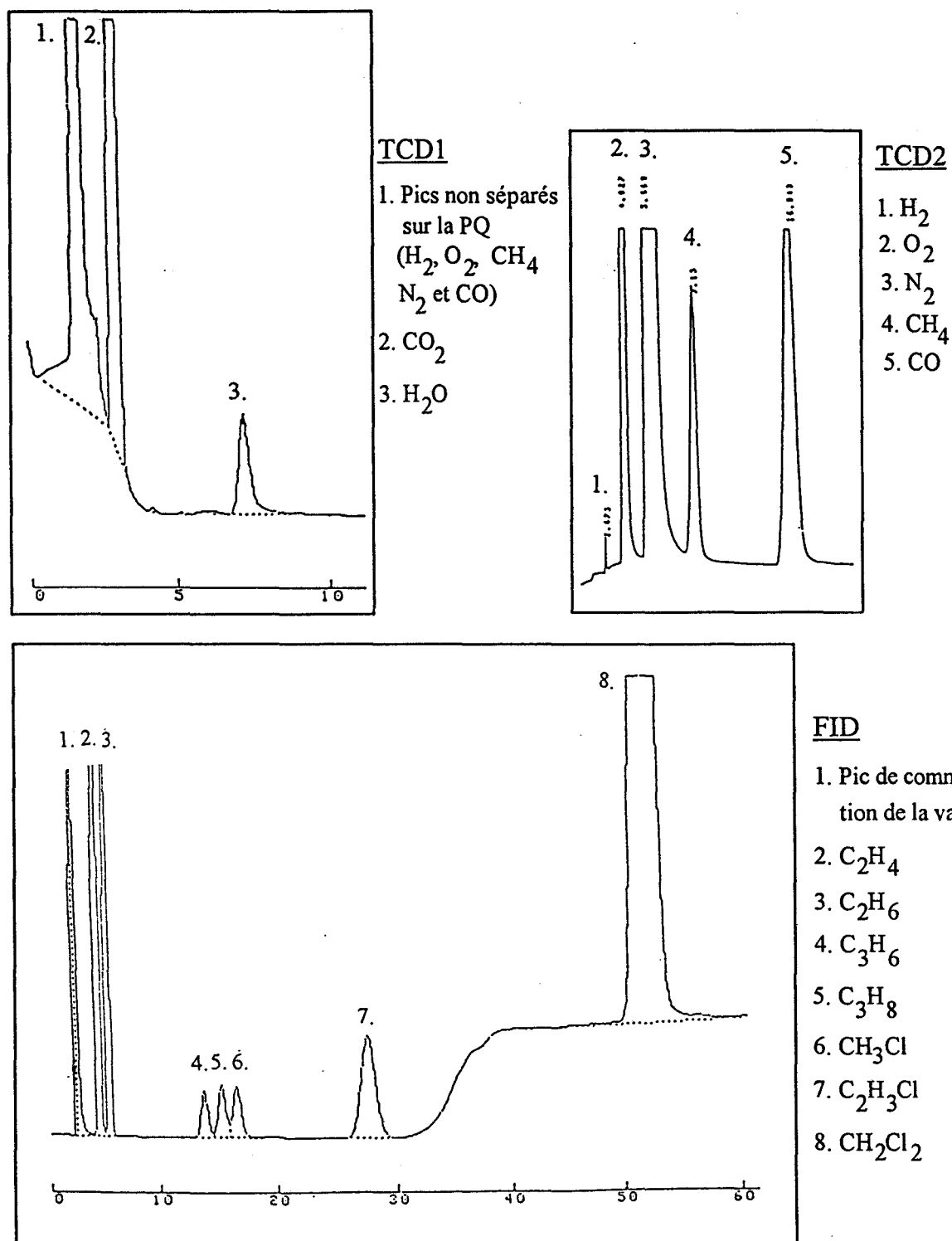


Figure 23: Exemple de chromatogrammes obtenus dans le cas de la flamme $CH_4/CH_2Cl_2/O_2/N_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,017$; $Cl/H = 4,91 \cdot 10^{-2}$).

IV. ANALYSE DES ESPECES LABILES PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E.).

1. Principe de la Résonance Paramagnétique Electronique.

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), est une technique de spectroscopie d'absorption, qui permet la détection d'espèces paramagnétiques telles que ions, complexes de métaux de transition, radicaux libres, états triplets et électrons de conduction des métaux, tous caractérisés par la présence d'un ou de plusieurs électrons non appariés impliquant l'existence de moments magnétiques à l'origine du paramagnétisme. Les moments magnétiques peuvent être détectés grâce à leur interaction avec les champs magnétiques. L'Annexe II développe le principe théorique de la RPE.

2. Appareillage de Résonance Paramagnétique Electronique.

On se reportera également à l'Annexe II pour la description du principe de fonctionnement d'un appareil de Résonance Paramagnétique Electronique.

Les caractéristiques de l'appareil de RPE utilisé sont les suivantes:

- Le spectromètre RPE:

Nous avons utilisé un spectromètre de Résonance Paramagnétique Electronique BRUKER de la série ER piloté par une console ESP300:

Fréquence de radiation de l'oscillateur klystron	8,9 à 10 GHz
Courant maximal du détecteur à cristal	200 μ A
Domaine de variation du champ magnétique	50 à 23000 Gauss
Fréquence de modulation du signal	12,5 KHz à 100 MHz

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés à partir d'un logiciel de pilotage par microordinateur.

- Cavité résonante RPE.

La cavité utilisée est une cavité VARIAN cylindrique à large accès de type E102 de 25 mm de diamètre, munie intérieurement de deux flasques d'aluminium afin d'obtenir un maximum de sensibilité. Elle a été adaptée pour pouvoir être utilisée avec le spectromètre BRUKER ESP300.

3. Etude spectroscopique des espèces paramagnétiques détectées.

Dans l'annexe II, les règles de sélection, qui régissent les transitions électroniques mises en jeu, et les relations semi-empiriques, définies par Westenberg (1973), qui permettent de localiser le signal d'absorption d'une espèce en fournissant la valeur du champ de résonance en fonction de la fréquence du klystron, sont décrites.

a. Spectres de Résonance Paramagnétique Electronique des espèces labiles détectées.

a.1. Atome d'hydrogène H.

Le plus simple de tous les atomes possède le plus simple des spectres. Il se compose de deux raies de même intensité distantes de 510 Gauss. Ces deux raies obtenues à partir de deux transitions dipolaires magnétiques sont centrées à 3254 Gauss ($\nu = 9,18$ GHz). Pour nos études, la raie de plus bas champ centrée à 2999 Gauss est utilisée (figure 24).

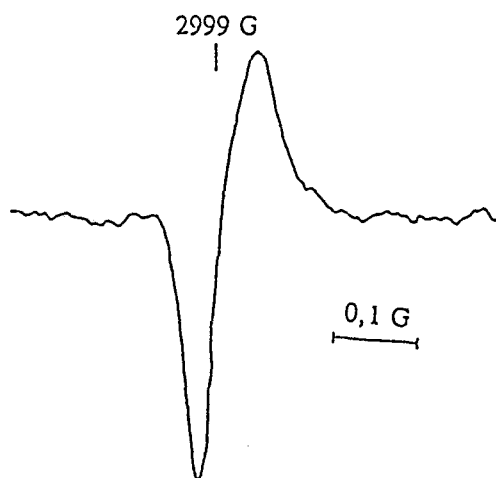


Figure 24: Raie de plus bas champ de l'atome d'hydrogène obtenue à $4 \cdot 10^{-2}$ Torr dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\Phi = 1,016$; $P=80$ Torr).

a.2. Atome d'oxygène O.

Le spectre de l'atome d'oxygène se compose de quatre raies principales provenant de transitions entre niveaux de l'état fondamental 3P_2 . On observe également deux raies latérales, d'intensité plus faible, correspondant à deux transitions entre niveaux dans le premier état excité 3P_1 . Le spectre (figure 25) est centré à 4368 Gauss ($\nu = 9,18$ GHz). Les transitions sont du type dipolaire magnétique.

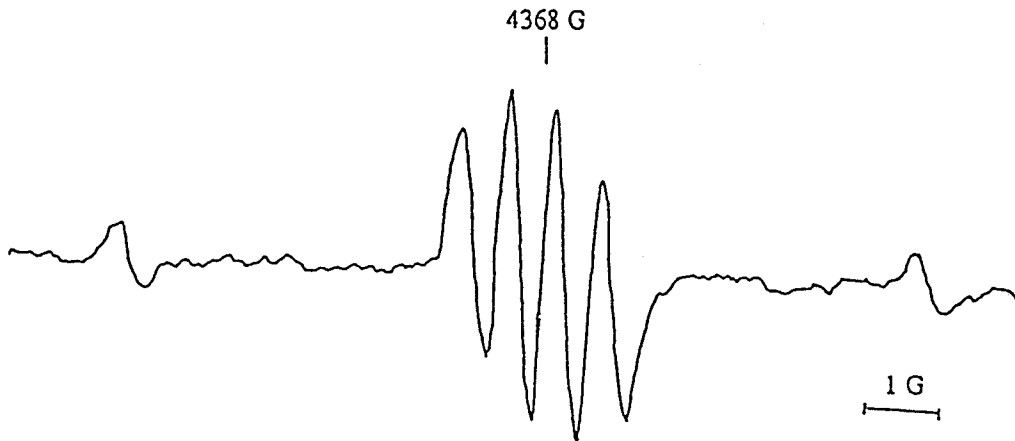


Figure 25: Spectre de l'atome d'oxygène obtenu à $4 \cdot 10^{-2}$ Torr dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\Phi = 1,016$; $P=80$ Torr).

a.3. Atome de chlore Cl.

Chaque isotope de l'atome de chlore (^{35}Cl , ^{37}Cl) est caractérisé par quatre groupes de trois raies. Les raies sont centrées à 4907 Gauss ($\nu = 9,18$ GHz). Les transitions sont du type dipolaire magnétique. Seule la raie centrée à 4743,5 Gauss est utilisée pour notre étude (figure 26). La figure 27 représente l'ensemble du spectre de l'atome de chlore obtenu par décharge micro-onde dans un mélange Cl_2/He .

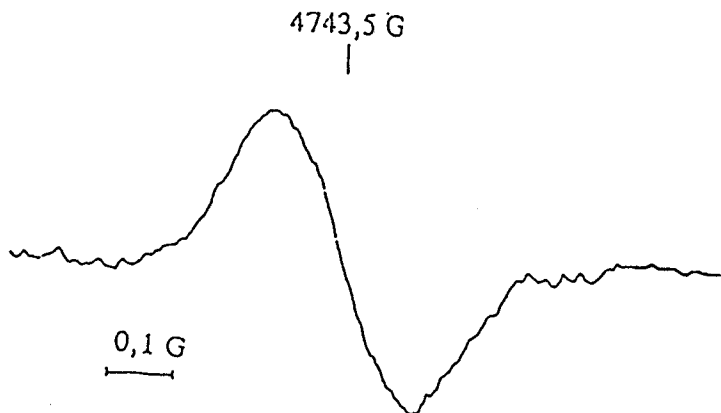


Figure 26: Spectre de la raie B de l'atome de chlore obtenue à $4 \cdot 10^{-2}$ Torr dans une flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\Phi = 1,017$; $\text{Cl}/\text{H} = 4 \cdot 10^{-2}$; $P=80$ Torr).

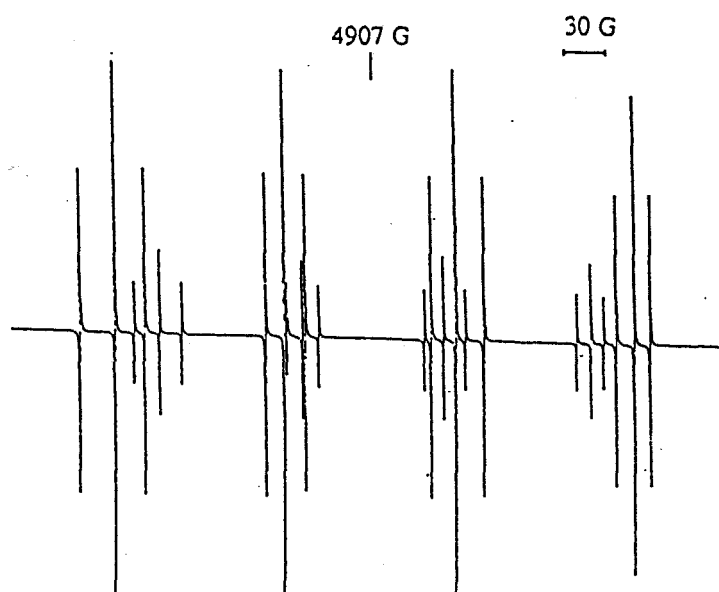


Figure 27: Spectre complet de l'atome de chlore obtenu par décharge micro-onde dans un mélange Cl_2/He .

a.4. Molécule de dioxygène O_2 .

La molécule de dioxygène est considérée comme un radical libre à cause de ses deux spins électroniques non appariés. Son spectre est excessivement riche et complexe. Seule la raie la plus intense, notée E, est utilisée (figure 28). Elle est centrée à 5917 Gauss ($\nu = 9,18 \text{ GHz}$). Le dioxygène est utilisé comme substance de référence pour les espèces paramagnétiques présentant des transitions de type dipolaire magnétique telles que H, O et Cl.

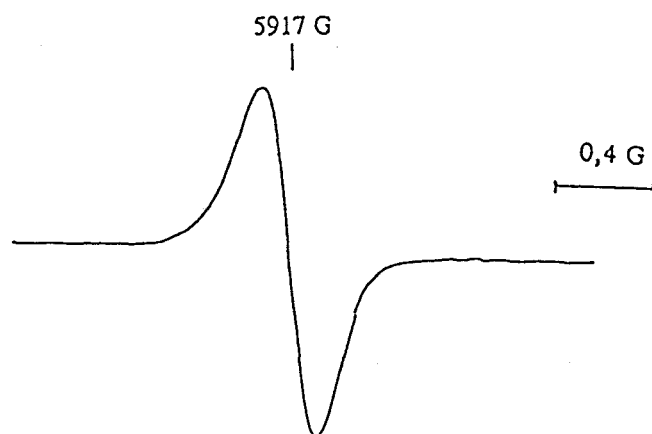


Figure 28: Spectre de la raie E de la molécule de dioxygène obtenu à $4 \cdot 10^{-2}$ Torr dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\Phi = 1,016$; $P=80$ Torr).

a.5. Radical hydroxyle OH.

Les raies principales du radical OH sont constituées de deux triplets A et B (figure 29) s'étendant sur environ 20 Gauss et centrés à 5738 Gauss ($\nu = 9,18$ GHz). Les transitions sont du type dipolaire électrique.



Figure 29: Spectre du radical OH (raies A et B) obtenu à $4 \cdot 10^{-2}$ Torr dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\Phi = 1,016$; $P=80$ Torr).

a.6. Molécule de monoxyde d'azote NO.

Le spectre RPE du monoxyde d'azote est constitué de neuf raies. Nous utilisons pour notre étude la raie D (figure 30) centrée à 8439 Gauss pour une fréquence de résonance ν de 9,18 GHz. Le monoxyde d'azote est utilisé comme substance de référence pour calibrer le radical OH.

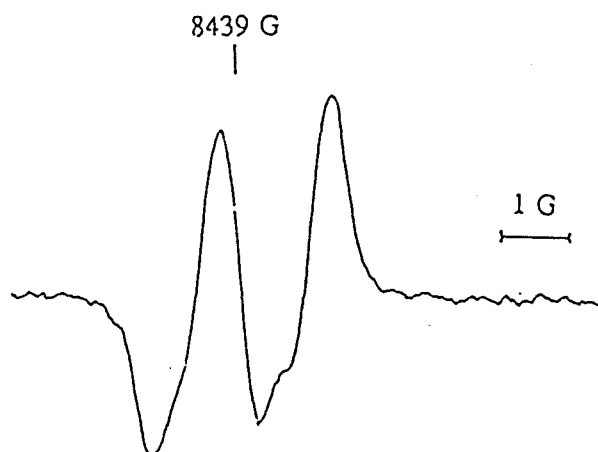


Figure 30: Spectre de la raie D du monoxyde d'azote NO à $p = 4 \cdot 10^{-2}$ Torr obtenu dans un mélange N_2/NO (9/1).

b. Choix des conditions spectroscopiques.

La détection d'un signal par Résonance Paramagnétique Electronique nécessite la connaissance de nombreux paramètres spectroscopiques. La fréquence de la source radiative, la puissance de la radiation micro-onde et l'amplitude de modulation du signal sont les paramètres essentiels qui doivent être déterminés avec précision pour effectuer la mesure quantitative des espèces paramagnétiques (Annexe II).

Les différentes conditions expérimentales adoptées pour notre étude sont les suivantes (tableau II.2):

$$(v = 9,18 \text{ GHz})$$

Espèce	H	O	Cl	O ₂	OH	NO
Etat	$^2S_{1/2}$	3P	$^2P_{3/2}$	$^3\Sigma_g^-$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Pi$
Raie	A		B	E	A,B	D
CF (Gauss)	2999	4368	4743,5	5917	5738	8439
SW (Gauss)	4	22	2	4	150	10
MA (Gauss)	0,1	2	0,36	0,25	8	1
P (mW)	0,03	0,24	2	0,3	0,01	0,02
MF (KHz)	50	50	50	50	50	50
TC (s)	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
TM (s)	180	300	180	180	300	240

avec:

- CF: Champ central
- SW: Largeur de balayage du champ
- MA: Amplitude de modulation du signal
- P: Puissance de la radiation micro-onde
- MF: Fréquence de modulation du signal
- TC: Constante de temps lors de l'acquisition du signal
- TM: Temps de balayage

Tableau II.2: Paramètres utilisés en RPE pour la détection des espèces H, O, Cl, O₂, OH et NO.

4. Mesure des fractions molaires en espèces paramagnétiques.

a. Expression de la concentration en spins.

La puissance absorbée par l'échantillon paramagnétique est proportionnelle à χ'' , partie imaginaire de la susceptibilité magnétique (Herry et col, 1970). χ'' est donnée par la relation:

$$\chi''_{ij} = \frac{N}{Z} \frac{h\nu}{kT} \frac{|\bar{\mu}_{ij}|^2}{g_i \beta} \left[\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right] g(H-H_0)$$

Dans laquelle: N désigne le nombre de centres paramagnétiques par unité de volume,
 ν , la fréquence du champ hyperfréquent qui induit la transition,
 E_i , l'énergie du niveau i de dégénérescence g_i ,
 Z , la fonction de partition pour un atome, une molécule ou un radical,
 $\bar{\mu}_{ij}$, l'élément de la matrice de transition entre les niveaux i et j dans la direction du champ hyperfréquent,
 $g(H-H_0)$, le facteur de forme de raie normalisée.

Nous obtenons une expression proportionnelle à la puissance absorbée sur une raie en intégrant χ''_{ij} sur toute la largeur de la raie:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_{ij} dH = N \frac{h\nu}{kT\beta} \frac{|\bar{\mu}_{ij}|^2 [\exp(-E_i/kT)]}{g_i Z} \int_{-\infty}^{+\infty} g(H-H_0) dH$$

La fonction de forme de la raie étant normalisée par $\int_{-\infty}^{+\infty} g(H-H_0) dH=1$, il vient:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_{ij} dH = N \frac{h\nu}{kT\beta} \frac{|\bar{\mu}_{ij}|^2 [\exp(-E_i/kT)]}{g_i Z}$$

L'intégrale $\int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_{ij} dH$ est appelée " intensité intégrée".

Si la raie d'absorption provient de transitions multiples incomplètement résolues, l'expression précédente doit être sommée sur toutes les composantes de la raie. Nous en déduisons l'expression du nombre N de centres paramagnétiques par unité de volume:

$$N = \frac{kT\beta}{h\nu} \sum_i \left[\frac{g_i Z}{|\bar{\mu}_{ij}|^2 [\exp(-E_i / kT)]} \right] \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{ij} \cdot dH$$

c'est à dire:

$$N = \frac{2kT}{h\nu\beta} Q \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{ij} \cdot dH$$

en posant:

$$Q = \frac{Z\beta^2}{2} \sum_i \left[\frac{g_i}{|\bar{\mu}_{ij}|^2 [\exp(-E_i / kT)]} \right]$$

Dans le cas des espèces atomiques, l'élément $|\bar{\mu}_{ij}|^2$ de la matrice de transition est donné par:

$$|\bar{\mu}_{ij}|^2 = \frac{1}{2} g_J^2 \beta^2 (J - M_J)(J + M_J + 1)$$

dans le cas où I et J sont entièrement couplés avec le champ magnétique extérieur, $-M_J$ étant la valeur du niveau le plus bas dans la transition $\Delta M_J=1$, $\Delta M_I=0$.

Ainsi pour les espèces atomiques, le facteur Q est donné par l'expression suivante:

$$Q = \frac{Z}{G_J \sum_{J, M_J} (J - M_J)(J + M_J + 1) \exp(-E_{J, M_J} / kT)}$$

Dans le cas des espèces radicalaires, le facteur Q contient une expression plus générale:

$$Q = \frac{Z\beta^2}{2} \sum_i \left[\frac{g_i}{|\bar{\mu}_{ij}|^2 \exp(-E_i / kT)} \right]$$

donné dans les tables (Westenberg, 1973).

Le facteur Q, faisant intervenir différents paramètres associés à la nature du gaz et à la transition considérée, est appelé **facteur de calibrage** de l'espèce considérée (Annexe II).

b. Mesure des concentrations absolues.

Les mesures de concentrations absolues sont faites en utilisant une substance de référence. En phase gazeuse, on utilise l'oxygène moléculaire à pression et à température connues comme référence des espèces labiles subissant des transitions dipolaires magnétiques (Westenberg et De Haas, 1964): c'est le cas des atomes tels que H, O et Cl. Dans le cas des espèces subissant des transitions dipolaires électriques, comme le radical OH, on utilise le monoxyde d'azote NO (Westenberg, 1965).

Ainsi dans le cas général, pour une substance k de concentration en espèces paramagnétiques N_k inconnue, nous obtenons:

$$\frac{N_k}{N_{\text{réf}}} = \frac{Q_k}{Q_{\text{réf}}} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_k' dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{\text{réf}}' dH}$$

où

- N_k = Concentration en centres paramagnétiques de l'espèce k,
- $N_{\text{réf}}$ = Concentration en centres paramagnétiques de l'espèce prise comme référence,
- Q = Facteur de calibrage de l'espèce considérée,
- χ_k' = Partie imaginaire de la susceptibilité magnétique de l'espèce considérée.
- $\chi_{\text{réf}}'$ = Partie imaginaire de la susceptibilité magnétique de l'espèce de référence.

Or le spectromètre ne mesure pas χ'' directement. On a vu que le signal est proportionnel à la dérivée première de la courbe d'absorption. Par conséquent:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_k' dH = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} S dH \right] dH = A$$

L'aire A est fonction de différents paramètres du spectromètre, en particulier:

- de l'amplitude de modulation MA: l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à MA,
- de la puissance micro-onde utilisée P: l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à $(P)^{1/2}$, en absence de saturation,
- du niveau de sortie du signal RG: l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à RG,
- du champ magnétique balayé SW: l'aire sous la courbe d'absorption étant inversement proportionnelle à $(SW)^2$.

Afin de normaliser les résultats, nous avons:

$$\frac{N_k}{N_{réf}} = \frac{Q_k}{Q_{réf}} \frac{A_k}{A_{réf}} \frac{(MA)_{réf}}{(MA)_k} \left[\frac{P_{réf}}{P_k} \right]^{1/2} \frac{(RG)_{réf}}{(RG)_k} \left[\frac{(SW)_k}{(SW)_{réf}} \right]^2$$

ou encore en fraction molaire, si p représente la pression de mesure, puisque $N_k = (p_k / RT) X_k$, la fraction molaire X_k de l'espèce k s'écrit alors:

$$X_k = X_{réf} \frac{P_{réf}}{P_k} \frac{Q_k}{Q_{réf}} \frac{A_k}{A_{réf}} \frac{(MA)_{réf}}{(MA)_k} \left[\frac{P_{réf}}{P_k} \right]^{1/2} \frac{(RG)_{réf}}{(RG)_k} \left[\frac{(SW)_k}{(SW)_{réf}} \right]^2$$

Dans notre cas l'acquisition numérique du signal RPE peut être effectuée par le micro-ordinateur qui contrôle le spectromètre. La double intégration du signal doit prendre en considération les paramètres liés à l'acquisition, notamment le nombre de points acquis (NbP) sur l'intervalle de champ balayé (en général, nous faisons l'acquisition sur 1024 points) et le temps de conversion (CT), qui correspond à l'intervalle de temps entre deux points successifs. Si A^{int} représente l'aire absolue intégrée, la relation précédente devient:

$$X_k = X_{réf} \frac{P_{réf}}{P_k} \frac{Q_k}{Q_{réf}} \frac{A_k^{int}}{A_{réf}^{int}} \frac{(MA)_{réf}}{(MA)_k} \left[\frac{P_{réf}}{P_k} \right]^{1/2} \frac{(RG)_{réf}}{(RG)_k} \left[\frac{(SW)_k}{(SW)_{réf}} \right]^2 \frac{(CT)_{réf} (NbP - 1)_{réf}^2}{(CT)_k (NbP - 1)_k^2}$$

V. MESURE DU RADICAL OH PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER.

La Fluorescence Induite par Laser (F.I.L.) est une méthode de mesure locale et non intrusive; par conséquent, elle ne perturbe pas le milieu étudié. Elle permet la détection de certaines espèces radicalaires notamment OH. Cette méthode consiste à exciter le radical choisi sur un niveau d'énergie supérieur par absorption d'un rayonnement laser, spectralement accordé. La désexcitation radiative (ou fluorescence) du radical vers son état d'énergie initial est collectée généralement perpendiculairement à l'axe laser. La F.I.L., utilisée en régime dit "linéaire", permet d'établir une relation simple entre le signal de fluorescence collecté et la population initiale pompée par le laser. La loi d'équilibre de Boltzmann est utilisée pour relier la population initiale à la concentration de l'espèce en valeur relative.

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec l'équipe chargée des diagnostics laser en combustion, thématique récemment développée au laboratoire (Desgroux P. et col., 1994).

1. Principe de la Fluorescence Induite par Laser.

L'espèce étudiée est excitée sur un état électronique supérieur par absorption d'un rayonnement laser, dont la fréquence est accordée sur celle d'une transition rovibronique du radical. La relaxation de l'espèce ainsi excitée vers des états d'énergie inférieurs est la source d'un rayonnement: la fluorescence.

Une schématisation des transferts d'énergie est représentée sur la figure 31 où E_1 et E_2 sont les niveaux d'énergie de la molécule couplés par le laser ($E_2 - E_1 = h \nu_{\text{laser}}$). La Fluorescence Induite par Laser consiste à collecter l'émission spontanée (fluorescence) issue du niveau E_2 .

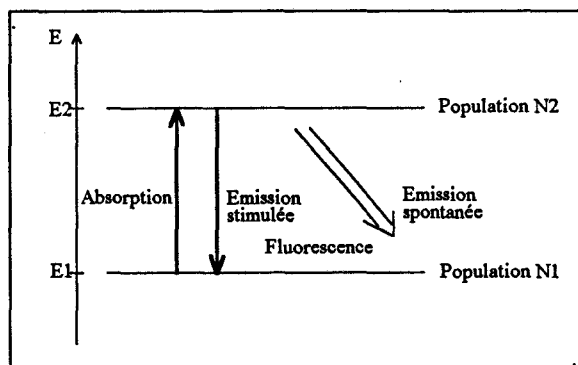


Figure 31: Phénomènes de transfert radiatifs et collisionnels dans l'hypothèse d'un schéma à deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 .

Le signal de fluorescence SF ainsi mesuré permet d'accéder à la population du niveau d'énergie E_2 soit N_2 d'après la relation $SF = N_2 A_{21} \frac{\Omega}{4\pi} V$ où A_{21} représente le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée, Ω l'angle solide et V le volume de mesure.

Afin de relier cette population excitée à la population initiale N_1^0 du niveau d'énergie fondamental E_1 , on utilise l'hypothèse d'un schéma à deux niveaux où les seuls transferts pris en compte sont ceux existants entre le niveau E_1 et E_2 . Pour une description plus détaillée, on se reportera aux travaux de Eckbreth (1988) et Stepowski (1981).

Dans certaines conditions expérimentales, on montre que la population excitée $N_2(t)$ atteint rapidement un état stationnaire et peut être reliée à N_1^0 d'après l'équation

$$N_{2\text{stat}} = N_1^0 \frac{B_{12} U_\nu}{(B_{12} + B_{21})U_\nu + A_{21} + Q_{21}}$$

où:

- B_{12} = coefficient d'Einstein pour l'absorption ($J^{-1}m^3s^{-2}$)
- B_{21} = coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée ($J^{-1}m^3s^{-2}$)
- A_{21} = coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée (s^{-1})
- Q_{21} = taux de collision ou "quenching" (s^{-1})
- U_ν = densité spectrale d'énergie du laser à la fréquence ν ($Jm^{-3}s$)

En limitant la densité d'énergie U_ν , on peut se placer dans un régime de fluorescence dit "linéaire" en énergie tel que

$$N_{2\text{stat}} = N_1^0 \frac{B_{12}}{A_{21} + Q_{21}} U_\nu$$

En remplaçant $N_{2\text{stat}}$ dans la relation $SF = N_2 A_{21} \frac{\Omega}{4\pi} V$, on obtient ainsi:

$$\frac{SF}{U_\nu} = N_1^0 \frac{B_{12}}{A_{21} + Q_{21}} A_{21} \frac{\Omega}{4\pi} V$$

Dans ces conditions, la détection du signal de fluorescence normalisé par l'énergie du laser est donc une mesure directe de N_1^0 et donc de la concentration de l'espèce d'après la loi de Boltzmann

$$N_1^0 = N_{\text{Total}} g_1 \frac{\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)}{Z_{\text{Total}}}$$

où:

Z_{Total} :	Fonction de partition totale
N_{Total} :	Population totale
g_1 :	Dégénérescence du niveau initial pompé
E_1 :	Energie du niveau initial pompé
k :	Constante de Boltzmann
T :	Température du système

Il est donc possible, à partir du signal de fluorescence collecté, d'établir le profil des concentrations relatives d'espèces. En calibrant par la spectroscopie d'absorption, on peut avoir accès aux profils de concentration absolue (Cattolica, 1982).

2. Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental (figure 32) utilisé pour la détection par FIL comprend un laser à colorant pompé par YAG, le brûleur et le système de détection. Le laser YAG de marque QUANTEL (YG 781 C10) émet dans l'infrarouge (1,064 μm) et après amplification et doublage de fréquence, dans le vert (532 nm). Le laser à colorant, de marque QUANTEL (TDL 50), utilise un colorant constitué d'un mélange de Rhodamine 640 et de DCM, de façon à avoir une émission laser d'énergie constante entre 618 nm et 642 nm. La longueur d'onde émise dans le rouge peut varier sur toute la gamme spectrale du colorant par rotation du réseau intra-cavité du laser à colorant. Le rouge ainsi obtenu génère de l'UV après doublage de fréquence dans un cristal K. Le laser à colorant est équipé d'un système "auto-tracking" (AU), permettant un accord de phase de cristal K simultanément au déplacement du réseau intra-cavité.

Le signal de fluorescence est collecté à 90 degrés de la direction d'excitation et est focalisé, par l'intermédiaire des lentilles L_1 et L_2 , sur la fente d'entrée d'un monochromateur (MC), JOBIN YVON type H 25 de 25 cm de focale. Le signal détecté et amplifié par un photomultiplicateur (PM), XP 2020, est analysé par un analyseur numérique de signaux (DSA) relié à un micro-ordinateur (PC). L'analyseur numérique de signaux (DSA), TEKTRONIX DSA 602 A, permet l'acquisition des signaux, leur moyennage et la sélection de paramètres tels que: pic du signal, énergie, ... Le pilotage par ordinateur permet de suivre en temps réel l'évolution de ces paramètres en fonction du temps.

Une photodiode (PD), disposée derrière l'enceinte du brûleur, permet d'enregistrer les fluctuations d'énergie du laser. Le signal de fluorescence est ensuite normalisé par le signal généré par la photodiode.

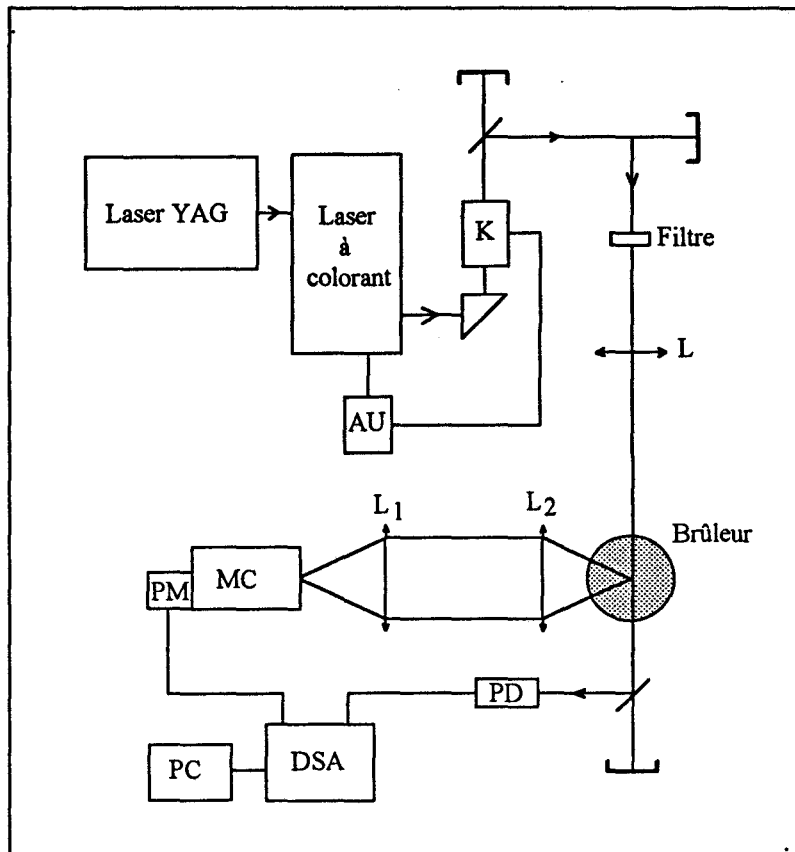


Figure 32: Schéma du dispositif de Fluorescence Induite par Laser.

Les caractéristiques de la source sont:

- Fréquence d'impulsion: 10 Hz
- Durée d'impulsion: 6 à 7 ns
- Energie à la sortie du TDL (après atténuation): $< 1 \mu\text{J}$
- Largeur spectrale: $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$

3. Obtention des profils quantitatifs.

A partir du signal de fluorescence collecté, on établit le profil des concentrations relatives du radical OH. Les mesures sont effectuées en présence de la sonde de prélèvement de manière à se placer dans les mêmes conditions que les mesures effectuées en chromatographie et en résonance paramagnétique électronique et pour tenir compte des perturbations engendrées par la sonde. Lors des mesures, le faisceau laser reste fixe.

Le brûleur est mobile en translation. Le volume de collection par FIL est situé à environ $300 \mu\text{m}$ de la sonde, position qui correspond à l'endroit présumé du volume échantillonné par la sonde.

Le calibrage en valeur absolue des profils relatifs de OH est obtenu par une méthode indépendante: l'absorption laser. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité d'énergie laser absorbée par les radicaux OH lors du passage du faisceau laser dans la flamme. C'est une méthode non locale applicable dans les milieux où la densité de OH est homogène sur le trajet du faisceau. La concentration de OH est reliée à la quantité d'énergie absorbée par l'intermédiaire du coefficient d'absorption (Cattolica R.J., 1982).

Le faisceau laser de section constante (environ 2 mm) traverse la zone des gaz brûlés parallèlement au brûleur et perpendiculairement à l'axe de la sonde. Dans ces conditions, la densité de radicaux OH peut être considérée constante en tout point rencontré par le faisceau laser au cours de la traversée.

VI. MESURE DE LA TEMPERATURE PAR THERMOCOUPLE

1. Dispositif expérimental.

Les profils de température sont établis à l'aide d'un thermocouple Pt-Rh 18 (platine rhodié 30% - platine rhodié 6%) permettant de déterminer des températures maximales de l'ordre de 2200K. Pour limiter la perturbation de l'écoulement due à l'introduction du thermocouple, celui-ci est constitué de fils fins de diamètre 100 μm .

Le thermocouple, isolé dans une gaine de silice, est fixé sur un tube de laiton puis placé dans l'enceinte du brûleur par l'intermédiaire d'un passage étanche. Un dispositif spécial permet la translation du thermocouple dans l'axe de la sonde.

Pour protéger le thermocouple Pt/Rh des effets catalytiques pouvant se produire à sa surface, on le recouvre généralement d'une couche de céramique de faible épaisseur. Cependant, dans le cas d'une flamme contenant un composé organochloré, outre les effets catalytiques, il peut se produire une dégradation du thermocouple et de son recouvrement due à la présence dans la flamme d'espèces corrosives telles que HCl par exemple.

Kassem et col. (1989) ont établi leurs profils de température en utilisant un thermocouple Pt/Pt-13%Rh avec un recouvrement de silicate renouvelé après chaque expérience. Le thermocouple est placé le moins de temps possible dans la flamme contenant des composés chlorés de manière à prévenir le recouvrement de silicates d'une possible dégradation. Les températures sont lues directement sans qu'aucune correction de perte de chaleur par radiation ne soit effectuée et cela pour plusieurs raisons. D'une part, la dégradation rapide du recouvrement rend une correction des pertes par radiation expérimentale inutile. En effet, lorsque le recouvrement est détérioré, les réactions de recombinaison et d'oxydation sont catalysées par le platine, et par conséquent, les mesures peuvent être erronées. D'autre part, une correction empirique des pertes de chaleur par radiation n'est pas envisageable à cause du manque de données sur l'émissivité du thermocouple ainsi que sur l'environnement même de la flamme. Des calculs effectués en utilisant des valeurs moyennes d'émissivité montrent que la température calculée s'écarte de la température mesurée dans la flamme à partir de 600°C.

Janssen et Senser (1991) procèdent aux mesures de température avec un thermocouple Pt/Pt-13%Rh non recouvert, remplacé après chaque expérience. Des mesures réalisées dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ avant et après introduction du chlorohydrocarbure

permettent de déceler une éventuelle dégradation du thermocouple. Ils utilisent la méthode de Kaskan (1957) pour tenir compte des pertes de chaleur par radiation.

En ce qui nous concerne, nous avons préféré recouvrir le thermocouple. Le recouvrement de silicates, très facile à réaliser, s'est dégradé rapidement et s'est donc révélé inefficace. Nous avons alors recouvert le thermocouple d'un film protecteur mince en céramique Y_2O_3/BeO préconisé par Kent (1970) de manière à l'isoler du milieu ambiant. Ce dépôt est réalisé en utilisant une solution contenant 6 à 8% d'oxyde de Beryllium et 94 à 92% d'oxyde d'Yttrium dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré. A l'aide d'un pinceau à poils fins, on applique la solution sur le thermocouple, puis on introduit celui-ci rapidement dans la zone oxydante d'une flamme de bec Bunsen ($\approx 1900K$). Cette opération est répétée une centaine de fois. Le recouvrement est contrôlé sous binoculaire. Ayant observé des effets catalytiques (surtensions) à la surface du thermocouple lors de l'étude du dichlorométhane, un nouveau recouvrement est réalisé après chaque série de mesures dans ce type de flamme. L'état du thermocouple est contrôlé, avant chaque étude, dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$ avant et après introduction du dichlorométhane.

2. Correction des températures.

Un certain nombre de corrections sont apportées aux températures enregistrées par le thermocouple. Les pertes de chaleur par radiation et par conduction, ainsi que la présence de la sonde de prélèvement en quartz conduisent à une mesure de température effectuée par défaut.

On place les fils et la jonction du thermocouple dans un plan parallèle à l'axe du brûleur, donc sur une isotherme, de manière à prévenir les pertes par conduction (Fristrom et Westenberg, 1965).

Quand la température des gaz atteint environ 1000 K, les pertes par radiation ne sont plus négligeables. Elles se manifestent visuellement par un rougissement des fils et de la jonction du thermocouple. Le bilan thermique des échanges de chaleur au niveau du thermocouple est réalisé en considérant que l'énergie reçue par le couple provenant du flux de gaz est égale à l'énergie cédée par radiation. Soit:

$$B (T_g - T_c) = A (T_c^4 - T_o^4)$$

où $B = \alpha \pi d$ et $A = \sigma \epsilon \pi d$

Avec	α	=	Coefficient d'échange de chaleur,
	d	=	Diamètre du fil (de la jonction),
	ϵ	=	Coefficient d'émissivité du couple thermoélectrique,
	σ	=	Constante de Stephan-Boltzmann,
	T_g	=	Température des gaz,
	T_c	=	Température du thermocouple,
	T_o	=	Température de la paroi qui absorbe l'énergie rayonnée.

L'écart de température ($T_g - T_c$) est mesuré par la méthode de compensation électrique (Wagner et col., 1960). Cette méthode consiste à comparer la température du thermocouple dans la flamme et dans le vide lorsqu'on fait circuler dans le thermocouple un courant alternatif (8000 Hz) d'intensité i . L'appareil utilisé (construit au laboratoire) permet de chauffer progressivement le thermocouple et de mesurer la force électromotrice continue (de l'ordre de quelques millivolts) du thermocouple sans qu'il y ait d'interférences avec le courant alternatif (quelques volts) (Pauwels, 1990).

Dans le vide, puisqu'il n'y a pas d'apport extérieur d'énergie par les gaz, l'énergie électrique fournie par unité de longueur au thermocouple est égale à la perte de chaleur par radiation. Si R représente la résistance par unité de longueur du couple, on peut écrire:

$$(Ri^2)_{\text{vide}} = A (T_c^4 - T_o^4)$$

Il est alors possible de tracer dans le vide la courbe $i^2 = f(T_c)$ pour le thermocouple considéré (Figure 33): elle est établie à $4,5 \cdot 10^{-6}$ Torr et jusqu'à une température environ 1500°C , afin d'éviter la fusion du couple. Puis elle est calculée par une méthode des moindres carrés, avec un polynôme de degré 4 sur 24 points, d'équation:

$$i^2 = - 0,0224 + 2,0795 \cdot 10^{-4} T_c - 3,9991 \cdot 10^{-7} T_c^2 + 4,839 \cdot 10^{-10} T_c^3 + 6,0229 \cdot 10^{-14} T_c^4$$

avec i en Ampère et T_c en degré Celsius.

Dans la flamme, à chaque endroit, l'équation de bilan s'écrit:

$$(Ri^2)_{\text{Flamme}} + B (T_g - T_c) = A (T_c^4 - T_o^4)$$

On peut donc tracer les courbes $i^2 = f(T_c)$ en chaque point de la flamme. On constate que ces courbes sont des droites parallèles entre-elles (Figure 33). Il suffit alors de déterminer leur pente à un endroit de la flamme puis d'extrapoler les valeurs de T_c , mesurées pour $i = 0$, pour les autres positions dans la flamme à températures plus élevées, afin d'éviter la fusion accidentelle du thermocouple.

Aux intersections de la courbe obtenue dans la flamme avec celle mesurée dans le vide, les températures du couple sont égales, ce qui entraîne que les pertes par radiation et les résistances R sont identiques. Dans ces conditions:

$$(Ri^2)_{\text{Flamme}} + B(T_g - T_c) = (Ri^2)_{\text{Vide}}$$

donc $B(T_g - T_c) = 0$ et par conséquent: $T_g = T_c$. Il est alors possible d'établir le profil de température corrigé des pertes par radiation (Figure 34a). On remarque que l'écart de température entre les courbes non corrigée (T_{couple}) et corrigée des pertes par radiation (T_{gaz}) augmente avec la température et peut atteindre 500 K dans les gaz brûlés.

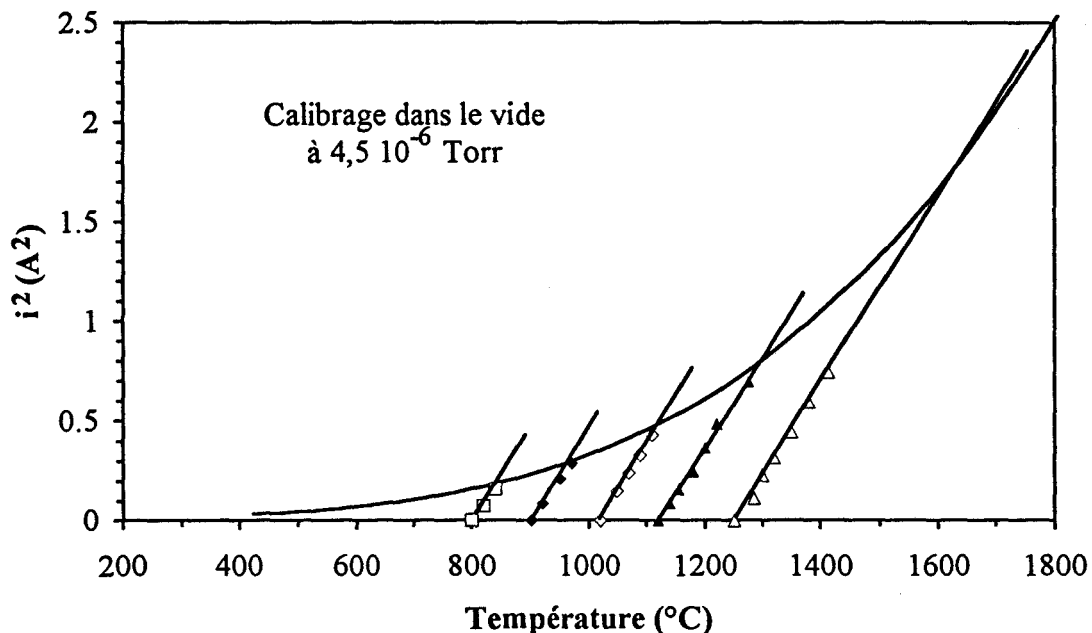


Figure 33: Correction des pertes par radiation par la méthode de compensation électrique (Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$; $P = 80$ Torr; $\Phi = 1,016$, en absence de sonde de prélèvement)

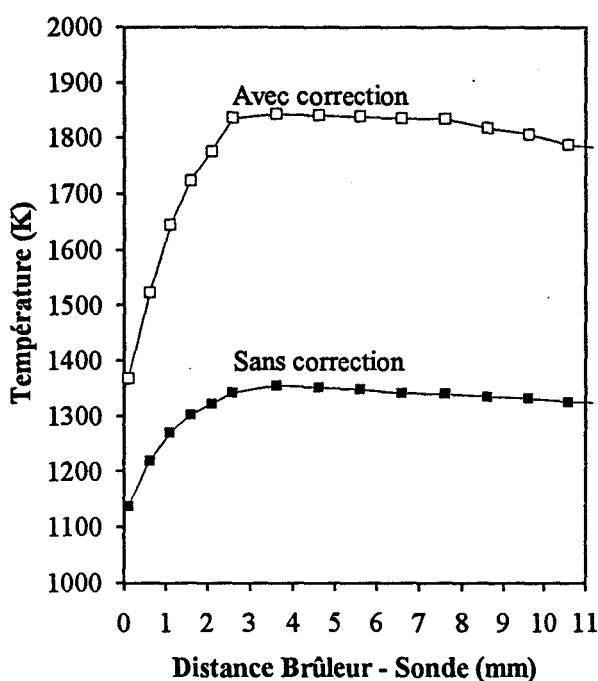


Figure 34a: Comparaison des profils de température non corrigés (T_c) et corrigés des pertes par radiation (T_g) (flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, $P = 80$ Torr; $\Phi = 1,017$; $\text{Cl}/\text{H} = 4,91 \cdot 10^{-2}$, en absence de sonde de prélèvement).

3. Influence de la présence de la sonde sur la température.

L'introduction de la sonde de prélèvement dans la flamme crée un transfert de chaleur depuis les gaz vers la paroi de la sonde. Ce phénomène est lié à la nature et à l'épaisseur du matériau dans lequel le cône est construit. La perturbation engendrée par la présence de la sonde doit impérativement être prise en considération lors des mesures de température afin de rendre cohérents le profil de température et les profils de fraction molaire. Il est généralement admis que les conditions d'échantillonnage sont les mieux reproduites pour une distance correspondant à environ deux fois le diamètre du trou de la sonde. On fixe donc la position du thermocouple à environ $250 \mu\text{m}$ de l'extrémité de la sonde. C'est le profil de température établi dans ces conditions en présence de la sonde qui se rapproche le mieux aux conditions d'échantillonnage.

La figure 34b représente les profils de température "perturbé" (en présence de la sonde de prélèvement) et "non perturbé" (en absence de la sonde) corrigés des pertes par

radiation dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. On constate un écart de température d'environ 150 K entre les deux profils dans les gaz brûlés. La précision sur la mesure de la température est de l'ordre de 30 K pour une température mesurée de 1600 K.

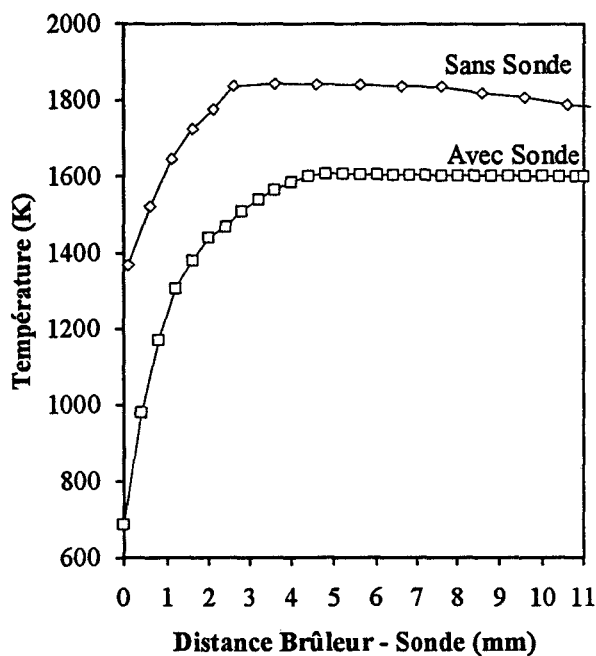


Figure 34b: Profils de température "non perturbé" (sans sonde) et "perturbé" (avec sonde) corrigés des pertes par radiation, obtenus dans une flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,017$; $\text{C}/\text{H} = 4,91 \cdot 10^{-2}$).

Chapitre III

Modélisation des flammes

Codes de calcul

Traitement des données

CHAPITRE III**MODELISATION DES FLAMMES****Codes de calculs - Traitement des données**

I. Différents codes de calcul utilisés	87
1. Structure de CHEMKIN II	88
2. Base de données thermodynamiques	89
3. Base de données de transport	92
4. Structure de PREMIX	92
a. Equations de conservation	92
b. Méthode de résolution numérique	94
II. Analyse de sensibilité	95
1. Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre	95
2. Analyse de sensibilité brute	95
3. Analyse des chemins réactionnels	95
III. Méthode adoptée pour l'analyse des flammes	96

Les profils de fraction molaire des espèces détectées dans les flammes en utilisant les techniques expérimentales décrites dans le chapitre II sont comparés aux profils calculés à partir d'un mécanisme chimique postulé à priori.

Dès lors que le mécanisme postulé a été validé par comparaison expérience - modélisation, les vitesses des différentes réactions chimiques et leur influence sur la formation et/ou la disparition d'une espèce donnée peuvent être utilisées pour analyser les chemins réactionnels principaux du mécanisme.

Dans ce chapitre, nous décrivons les différents codes de calcul utilisés autour du formalisme de CHEMKIN II (SANDIA, USA).

Nous envisageons tout d'abord la structure des bases de données thermodynamiques et de transport, puis le programme de modélisation de flamme PREMIX (SANDIA).

Les différentes techniques d'analyse de sensibilité et la méthode adoptée pour justifier et valider le mécanisme chimique postulé sont ensuite abordées.

I. Différents codes de calcul utilisés.

Les codes de calcul ont été développés en utilisant la librairie de sous-programmes du compilateur chimique CHEMKIN II (Kee et col., 1989) et les bases de données thermodynamiques et de transport de la SANDIA (Kee et col., 1986). Les données thermodynamiques manquantes, notamment dans le cas des espèces organochlorées, ont été calculées en utilisant le logiciel THERM (Ritter et Bozzelli, 1991).

- Le programme de modélisation de flamme en écoulement unidimensionnel PREMIX (Kee et col., 1985) a été utilisé pour simuler les profils de fraction molaire des espèces à partir d'un mécanisme chimique postulé.
- Le code de calcul CKVIT permet de calculer les vitesses des réactions mises en jeu dans le mécanisme postulé.

1. Structure de CHEMKIN II.

CHEMKIN II est constitué d'une bibliothèque de sous-programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse et de divers utilitaires écrits en langage Fortran. La structure originale de CHEMKIN II permet à l'utilisateur, à partir de la formulation de n'importe quel problème de cinétique en phase gazeuse décrit par un système d'équations et par un mécanisme réactionnel, de développer son propre code de calcul en faisant appel aux divers sous-programmes et utilitaires disponibles.

CHEMKIN II est constitué de quatre parties importantes: l'interpréteur, les bases de données thermodynamiques et de transport, les fichiers liens et la bibliothèque de sous-programmes de calculs en phase gazeuse.

- L'interpréteur chimique convertit le mécanisme chimique en son équivalent numérique. Les éléments, les espèces et les réactions chimiques suivies des constantes d'Arrhénius mises sous la forme $A_i T^{n_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$ (où A représente le facteur pré-exponentiel, n_i l'exposant de la température, E l'énergie d'activation exprimée en $\text{cm}^3\text{-mol-s-cal}$) sont lus par l'interpréteur. L'interpréteur extrait d'une base de données toutes les propriétés thermodynamiques (C_{p_k} , h_k , S_k) des espèces et les stocke sous la forme d'un fichier lien binaire, qui sera utilisable par tous les autres modules.
Dans la nouvelle version, CHEMKIN II, il est également possible d'utiliser des formalismes de type Troe pour le calcul des constantes de vitesse dépendant de la pression.
- L'évaluation des coefficients de transport est effectuée par le code TRANFIT à partir du fichier lien issu de l'interpréteur, de la base de données de transport (η_k , λ_k , D_{kj}) et de sous-programmes liés à la bibliothèque de CHEMKIN II. Elle complète les informations chimiques et physiques stockées par l'interpréteur. TRANFIT calcule les expressions polynomiales en fonction de la température de la viscosité des espèces individuelles (η_k), de la conductivité thermique (λ_k) et des coefficients de diffusion binaire (D_{kj}). TRANFIT crée un fichier lien binaire, qui sera utilisé par les autres codes de la bibliothèque de sous-programmes.

Les informations contenues dans les fichiers liens et n'importe quels sous-programmes de la bibliothèque de CHEMKIN II peuvent être appelées et utilisées par les codes de calcul propres à l'utilisateur tels que PREMIX et CKVIT.

2. Base de données thermodynamiques.

- CHEMKIN II contient initialement sa propre base de données thermodynamiques. Les données thermodynamiques des espèces (chaleur spécifique à pression constante, enthalpie et entropie) proviennent des estimations polynomiales des tables thermochimiques de JANAF (1971) et des compilations de Burcat (1984). Le formalisme utilisé est celui de la NASA (Gordon et McBride, 1971).
- La chaleur spécifique est définie par un polynôme de degré quatre en fonction de la température T:

$$\frac{Cp_k^0}{R} = a_{1k} + a_{2k}T + a_{3k}T^2 + a_{4k}T^3 + a_{5k}T^4$$

où l'exposant ⁰ indique l'état standard à la pression atmosphérique.

L'enthalpie est donnée par la relation $H_k^0 = \int_0^T Cp_k^0 dT$, soit en terme de coefficients polynomiaux:

$$\frac{H_k^0}{RT} = \sum_{n=1}^N \frac{a_{nk} T^{(n-1)}}{n} + \frac{a_{(N+1),k}}{T}$$

où la constante d'intégration $R \cdot a_{(N+1),k}$ est l'enthalpie standard de formation de l'espèce k à 0 K. En explicitant la relation précédente, on aboutit à:

$$\frac{H_k^0}{RT} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2}T + \frac{a_{3k}}{3}T^2 + \frac{a_{4k}}{4}T^3 + \frac{a_{5k}}{5}T^4 + \frac{a_{6k}}{T}$$

L'entropie s'obtient par la relation $S_k^0 = \int_0^T \frac{Cp_k^0}{T} dT$ et en terme de coefficients polynomiaux, on a:

$$\frac{S_k^0}{R} = a_{1k} \ln T + \sum_{n=2}^N \frac{a_{nk} T^{(n-1)}}{(n-1)} + a_{(N+2),k}$$

où la constante d'intégration, $R \cdot a_{(N+2),k}$ représente l'entropie standard de formation de l'espèce k à 0 K. En explicitant cette dernière relation, on obtient:

$$\frac{S_k^0}{R} = a_{1k} \ln T + a_{2k}T + \frac{a_{3k}}{2}T^2 + \frac{a_{4k}}{3}T^3 + \frac{a_{5k}}{4}T^4 + a_{7k}$$

Les autres propriétés thermodynamiques se calculent facilement en termes de Cp^0 , de H^0 et de S^0 .

La chaleur spécifique à volume constant se calcule par la relation $C_v = C_p - R$. L'énergie interne U^0 est donnée par $U^0 = H^0 - RT$. L'enthalpie libre standard de Gibbs, G^0 s'écrit $G^0 = H^0 - TS$. L'énergie libre standard de Helmholtz est définie par $A^0 = U^0 - TS^0$.

- Dans le mécanisme chimique postulé, les I réactions élémentaires impliquant les K espèces chimiques sont écrites sous la forme suivante

$$\sum_{k=1}^K \nu_{ki}' X_k = \sum_{k=1}^K \nu_{ki}'' X_k \quad (i = 1, \dots, I)$$

et les coefficients d'Arrhénius (A_i , n_i , E_i) correspondent aux constantes de vitesse directes k_{di} des I réactions lues dans le sens direct

$$k_{di} = A_i T^{n_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

Lorsqu'elles ne sont pas données, les constantes de vitesse inverses k_{inv} sont calculées à partir des constantes d'équilibre Kc_i en utilisant les données thermodynamiques des K espèces mises en jeu dans les I réactions.

$$k_{inv} = \frac{k_{di}}{Kc_i} \quad \text{ou} \quad Kc_i = Kp_i \left[\frac{P_{atm}}{RT} \right]^{\sum_{k=1}^K \nu_{ki}''}$$

avec P_{atm} = pression atmosphérique et $\nu_{ki} = \nu_{ki}'' - \nu_{ki}'$.

Kp_i est défini par l'expression:

$$Kp_i = \exp\left[\frac{\Delta S_i^0}{R} - \frac{\Delta H_i^0}{RT}\right] \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta S_i^0}{R} = \sum_{k=1}^K \nu_{ki}'' \frac{S_k^0}{R} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta H_i^0}{RT} = \sum_{k=1}^K \nu_{ki}'' \frac{H_k^0}{RT}$$

Il est important d'avoir la base de données thermodynamique la plus complète possible; en effet pour chaque réaction, la constante de vitesse inverse est obtenue à partir de la constante directe et de la constante d'équilibre.

Cependant, les données thermodynamiques de nombreuses espèces organochlorées ont dû être calculées. Nous avons dans ce cas utilisé le code de calcul THERM (THERmo Estimation for Radicals and Molecules) (Ritter et Bozzelli, 1991). Les données thermodynamiques utilisées pour les espèces chlorées intervenant dans le modèle sont données dans le tableau III.1.

CH2CL2	C	1H	2 CL	2	OG	300.000	5000.000	1388.000	
7.13372680E+00			5.04788750E-03		-1.75746297E-06	2.76153529E-10		-1.61578678E-14	
-1.44948001E+04			-1.09925250E+01		2.18521047E+00	1.64758673E-02		-1.18482945E-05	
4.34384227E-09			-6.49398201E-13		-1.27620047E+04	1.56330882E+01			
HCL	H 5/86H		1CL	1	0	OG	500.000	3500.000	1000.00
0.20648840E+01			0.30424298E-02		-0.17708180E-05	0.52032663E-09		-0.59577772E-13	
-0.11683000E+05			0.52281749E+01		0.35589915E+01	-0.38911252E-03		0.37485191E-06	
0.82522128E-09			-0.57270761E-12		-0.12150157E+05	-0.27073957E+01			
CL2	CL	2	0	0	OG	300.000	3500.000	1000.00	
0.41573356E+01			0.63100480E-03		-0.38168932E-06	0.11121441E-09		-0.11119930E-13	
-0.12939881E+04			0.28834037E+01		0.28997207E+01	0.65893993E-02		-0.11249303E-04	
0.90718294E-08			-0.28049005E-11		-0.10744303E+04	0.87576853E+01			
CH3CL	H 5/86C1H		3CL	1	OG	500.000	3500.000	1000.00	
0.26036390E+01			0.10767115E-01		-0.48178679E-05	0.10194859E-08		-0.82714026E-13	
-0.11409979E+05			0.50653611E+01		0.20152697E+01	0.98324656E-02		0.13571535E-05	
-0.64726287E-08			0.27573980E-11		-0.11107619E+05	0.87641546E+01			
C2H3CL	H 5/86C2H		3CL	1	OG	500.000	3500.000	1000.00	
0.29051712E+01			0.13990515E-01		-0.61530047E-05	0.12745739E-08		-0.10069419E-12	
0.34107855E+04			0.56201521E+01		0.19886941E+01	0.13082154E-01		0.18032198E-05	
-0.86699490E-08			0.37124420E-11		0.38528714E+04	0.11242757E+02			
CH2CL	C	1H	2CL	1	OG	300.000	5000.000	1445.000	
5.14439951E+00			4.36861559E-03		-1.56426077E-06	2.50394469E-10		-1.48396216E-14	
1.22672713E+04			-1.86950193E+00		3.62898333E+00	1.33008395E-03		9.17788855E-06	
-8.17759983E-09			2.02768360E-12		1.34382118E+04	8.58223205E+00			
CHCL2	C	1H	1CL	2	OG	300.000	5000.000	1418.000	
7.58240730E+00			2.21948756E-03		-8.05043658E-07	1.29983109E-10		-7.75016841E-15	
8.94260220E+03			-1.10194235E+01		4.53082883E+00	7.11653288E-03		-2.11200456E-06	
-1.02241334E-09			4.92177024E-13		1.01801481E+04	6.08578563E+00			
C2HCL3	C	2H	1CL	3	OG	300.000	5000.000	1400.000	
1.17246142E+01			3.52185372E-03		-1.19524163E-06	1.84881501E-10		-1.07078181E-14	
-5.05875708E+03			-3.02608209E+01		2.61203462E+00	3.25028379E-02		-3.64454086E-05	
1.92696414E-08			-3.84741957E-12		-2.66240955E+03	1.59531486E+01			
CH2CCL2	C	2H	2CL	2	OG	300.000	5000.000	1407.000	
9.76828120E+00			5.03134015E-03		-1.68500997E-06	2.58318262E-10		-1.48682904E-14	
-3.63278271E+03			-2.40058840E+01		2.15987022E+00	2.50603245E-02		-2.18665204E-05	
9.45311974E-09			-1.60480907E-12		-1.27052432E+03	1.59652815E+01			
CHCLCHCL	C	2H	2CL	2	OG	300.000	5000.000	1406.000	
9.77352367E+00			5.03345366E-03		-1.68720836E-06	2.58815642E-10		-1.49035268E-14	
-3.57093284E+03			-2.40397806E+01		2.12772695E+00	2.52261940E-02		-2.21299757E-05	
9.62713125E-09			-1.64538871E-12		-1.20088503E+03	1.61092195E+01			
HOCL	H	1CL	1O	1	OG	300.000	5000.000	1411.000	
1.79762145E+01			-1.76040333E-02		7.54090939E-06	-6.54716046E-10		-7.14783120E-15	
-1.70039694E+04			-7.56598602E+01		3.13582741E+00	5.66807674E-03		-4.37472702E-06	
1.46628572E-09			-6.55776777E-14		-1.01093200E+04	9.05982741E+00			
CLO	H 5/86O1CL		1	0	OG	500.000	3500.000	1000.00	
0.43287664E+01			-0.62067868E-04		0.29646318E-06	-0.14151960E-09		0.20389292E-13	
0.10781289E+05			-0.26645100E+01		0.33880146E+01	0.18933776E-02		-0.40991345E-06	
-0.10231024E-08			0.59365508E-12		0.11085520E+05	0.23822611E+01			

Nomenclature utilisée:

1^{ère} ligne: Nom de l'espèce, symbole atomique et formule, phase ((S)olide, (L)iquide ou (G)azeuse), limites des intervalles de température: respectivement limite inférieure, supérieure et intermédiaire.

2^{ème} ligne: Coefficients $a_1 - a_5$ pour les hautes températures.

3^{ème} ligne: Coefficients a_6, a_7 pour les hautes températures et a_1, a_2 et a_3 pour les basses températures.

4^{ème} ligne: Coefficients a_4, a_5, a_6 et a_7 pour les basses températures.

Tableau III.1: Données thermodynamiques calculés et utilisées pour les espèces chlorées.

THERM utilise la méthode d'additivité des groupes de Benson. Pour une espèce, les contributions de tous les groupes considérés sont enregistrées et les propriétés thermodynamiques sont générées sous forme polynomiale de type NASA, afin d'être compatibles avec CHEMKIN II. Les coefficients polynomiaux sont validés sur un domaine de température compris entre 300 K et 5000 K en utilisant une méthode d'extrapolation basée soit sur un modèle d'oscillateur harmonique ou sur une fonction exponentielle. Les propriétés thermodynamiques des espèces radicalaires et biradicalaires sont calculées en s'appuyant sur les énergies de dissociation d'une molécule stable de structure identique en ne tenant compte que de la perte d'un atome d'hydrogène. THERM contient un interpréteur de réaction chimique pour calculer les propriétés thermodynamiques des réactions chimiques selon la température. Celles-ci incluent les constantes d'équilibre, les enthalpies de réaction (ΔH_r), les variations d'entropie (ΔS_r), les variations d'énergie libre de Gibbs (ΔG_r) et le rapport des facteurs pré-exponentiels d'Arrhénius (A) pour les réactions élémentaires directe et inverse.

3. Base de données de transport.

La détermination des propriétés de transport nécessite le calcul des viscosités, des conductivités thermiques et coefficients de diffusion moléculaire et thermique, spécifiques aux espèces et aux mélanges. Pour chaque espèce k , la base de données de transport contient les six paramètres qui sont suffisants pour calculer et définir complètement ses différentes propriétés de transport: géométrie de la molécule (monoatomique, linéaire ou non linéaire), potentiel de Lennard-Jones (ϵ_k / k_B), diamètre moyen de collision (σ_k), moment dipolaire (μ_k), polarisabilité (α_k) et nombre de collision ($Zrot_k$). Dans le cas des espèces hydrocarbonées nous avons utilisé la base de donnée de transport de la SANDIA. Les données manquantes relatives aux espèces organochlorées ont été obtenues à partir des paramètres de transport contenus dans les thèses de Chang W.D. (1988) et Morsa J.S. (1988) et fournies par le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs à Orléans.

4. Structure de PREMIX.

a. Equations de conservation.

Les équations de bilan, qui décrivent la propagation d'une flamme de prémélange, unidimensionnelle, laminaire et plate, sont écrites sous forme conservative pour

la masse totale, la fraction massique de chaque espèce chimique et l'enthalpie. L'équation de conservation du moment n'intervient pas à pression constante.

Le traitement numérique d'une flamme se fait en résolvant le système indépendant du temps donné par les équations de conservation décrites dans le tableau suivant.

Conservation de la masse

$$\dot{M} = \rho v A$$

Conservation des espèces

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dz} + \frac{d}{dz}(\rho A Y_k V_k) - A M_k R_k = 0$$

Conservation de l'énergie

$$\dot{M} \frac{dT}{dz} + \frac{A}{C_p} \sum_k C_{p_k} \rho V_k Y_k \frac{dT}{dz} - \frac{A}{C_p} \frac{d}{dz} \left(\lambda \frac{dT}{dz} \right) + \frac{A}{C_p} \sum_k h_k M_k R_k = 0$$

Equation d'état

$$\rho = \frac{p \bar{M}}{RT}$$

Dans ces équations:

- \dot{M} correspond au flux massique (indépendant de la coordonnée spatiale z),
- $\rho(z)$ est la masse volumique de l'écoulement gazeux,
- $v(z)$ est la vitesse de l'écoulement gazeux,
- $A(z)$ est le coefficient d'expansion latérale de la flamme,
- Y_k est la fraction massique de l'espèce k ,
- V_k est la vitesse de diffusion de l'espèce k ,
- M_k est la masse molaire de l'espèce k ,
- R_k est la vitesse globale d'évolution de l'espèce k due aux réactions chimiques,
- T et P sont respectivement la température et la pression,
- C_p est la capacité calorifique à pression constante du mélange,
- C_{p_k} est la capacité calorifique à pression constante de l'espèce k ,
- λ est la conductivité thermique du mélange,
- h_k est l'enthalpie spécifique de l'espèce k ,
- \bar{M} est la masse molaire moyenne du mélange.

Le programme tient compte de la conservation de l'énergie, ce qui conduit au calcul simultané des profils de température et des fractions molaires. Un des inconvénients lié aux flammes stabilisées sur brûleur est l'estimation, dans l'équation de conservation de l'énergie, des pertes de chaleur au brûleur. Or la température joue un rôle déterminant dans la chimie des flammes. Pour cette raison, nous imposons dans le calcul le profil de température expérimental qui tient compte des pertes thermiques au brûleur. Dans ces conditions l'équation de conservation de l'énergie n'est pas résolue ce qui réduit de façon importante le temps de calcul.

2. Méthode de résolution numérique.

La méthode employée dans PREMIX (Kee et col., 1985) pour résoudre le système constitué par les équations de conservation consiste d'abord à faire des approximations de différences finies ce qui permet de réduire ce problème de valeurs aux limites à un système d'équations algébriques non linéaires. Les approximations initiales se font habituellement sur un maillage grossier comportant généralement six noeuds. Lorsqu'on a obtenu une solution sur ce maillage de nouveaux noeuds sont insérés dans les régions de forts gradients. On estime ensuite la nouvelle solution sur ce maillage plus fin en interpolant à partir du résultat précédent. Cette procédure continue tant que les paramètres de convergence fixés par l'utilisateur ne sont pas atteints. Le système d'équations algébriques est résolu par une méthode de Newton amortie (Grcar et col., 1986). Si l'algorithme ne converge pas dans ces conditions les équations de conservation sont intégrés dans le temps (Grcar et col., 1986) afin d'obtenir des valeurs initiales plus proches de la solution ce qui rend la convergence plus facile. Comme le maillage s'affine de plus en plus, l'estimation interpolée à partir du maillage précédent se rapproche de plus en plus du domaine de convergence de la méthode de Newton.

II. Analyse de sensibilité.

L'analyse de sensibilité est un des moyens d'exploitation des résultats de la modélisation d'une flamme. Elle permet d'interpréter quantitativement la façon dont la solution obtenue dépend des paramètres du modèle. Dans notre cas, les paramètres les plus importants sont les constantes de vitesse des réactions chimiques du mécanisme postulé.

1. Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre.

L'analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre (Pauwels et col., 1989) est généralement utilisée pour réduire un mécanisme chimique à un plus petit nombre d'espèces et de réactions élémentaires pourvu que les caractéristiques principales de la flamme, dans notre cas les profils de fraction molaire des espèces majoritaires, soient conservées. Les coefficients de sensibilité élémentaires de premier ordre S_i par rapport aux constantes de vitesse sont définis par relation $S_i = d \ln X_k / d \ln k_i$ où k_i représente la constante de vitesse de la réaction élémentaire i .

2. Analyse de sensibilité brute.

L'analyse de sensibilité brute (Olsson et Andersson, 1987) consiste à faire varier l'une après l'autre chaque constante de vitesse dans son domaine d'incertitude et à regarder leur influence respective sur les profils de fraction molaire calculés. Cette méthode, très facile à mettre en oeuvre mais très longue et très coûteuse en temps de calcul, permet, lorsqu'on peut comparer les profils de concentrations simulés avec les données expérimentales correspondantes, d'ajuster dans leur domaine d'incertitude les constantes de vitesse des différentes réactions élémentaires du mécanisme chimique postulé.

3. Analyse des chemins réactionnels.

Les vitesses des différentes réactions élémentaires varient à travers la flamme: il peut être intéressant de préciser leur rôle dans les différentes zones réactionnelles. La méthode d'analyse des chemins réactionnels (Pauwels et col., 1989 et 1990) consiste, dès lors qu'un mécanisme postulé a été validé, par exemple par comparaison expérience-modélisation, à calculer les vitesses des différentes réactions chimiques et à étudier leur influence sur la formation et/ou la disparition d'une espèce donnée. Les réactions élémentaires, pour lesquelles la contribution à la vitesse globale d'évolution d'une espèce est la plus importante, constituent alors le chemin réactionnel principal de formation et/ou de disparition de l'espèce envisagée.

Les codes de calcul ont été implantés à l'IDRIS, centre de calcul du CNRS à Orsay. Les calculs s'effectuent sur le CRAY 98 à partir d'une station de travail connectée au réseau Renater TCP/IP.

III. Méthode adoptée pour l'analyse des flammes.

L'organigramme de la figure 35 développe la méthode adoptée pour l'analyse de flammes.

(1) Choix d'un mécanisme chimique.

- Un mécanisme chimique suffisamment complet et général est choisi à partir de mécanismes existants dans la littérature et/ou en analysant les résultats expérimentaux.
- Les constantes de vitesse des réactions chimiques sont mises à jour en tenant compte de valeurs récentes et/ou recommandées.

(2) Comparaison de l'expérience avec le modèle.

Dans le but de valider le mécanisme chimique postulé a priori, la modélisation permet d'interpréter les résultats expérimentaux. Le profil de température expérimental constitue une donnée d'entrée du programme.

La méthode consiste à comparer les profils de fraction molaire expérimentaux avec ceux obtenus par modélisation.

(3) Réduction du mécanisme.

- Une analyse de sensibilité brute est effectuée à partir du modèle et certaines constantes de vitesse sont ajustées en tenant compte de leur domaine d'incertitude.
- Si un accord satisfaisant est obtenu entre l'expérience et le modèle, les vitesses de formation et de disparition des espèces impliquées dans le mécanisme chimique sont calculées. Le modèle est alors réduit en éliminant les réactions pour lesquelles la contribution à l'évolution de l'espèce envisagée est négligeable.

(4) Analyse des chemins réactionnels.

L'analyse de la contribution des réactions élémentaires à la formation et à la disparition des espèces prépondérantes permet de dégager les chemins réactionnels principaux du mécanisme chimique postulé.

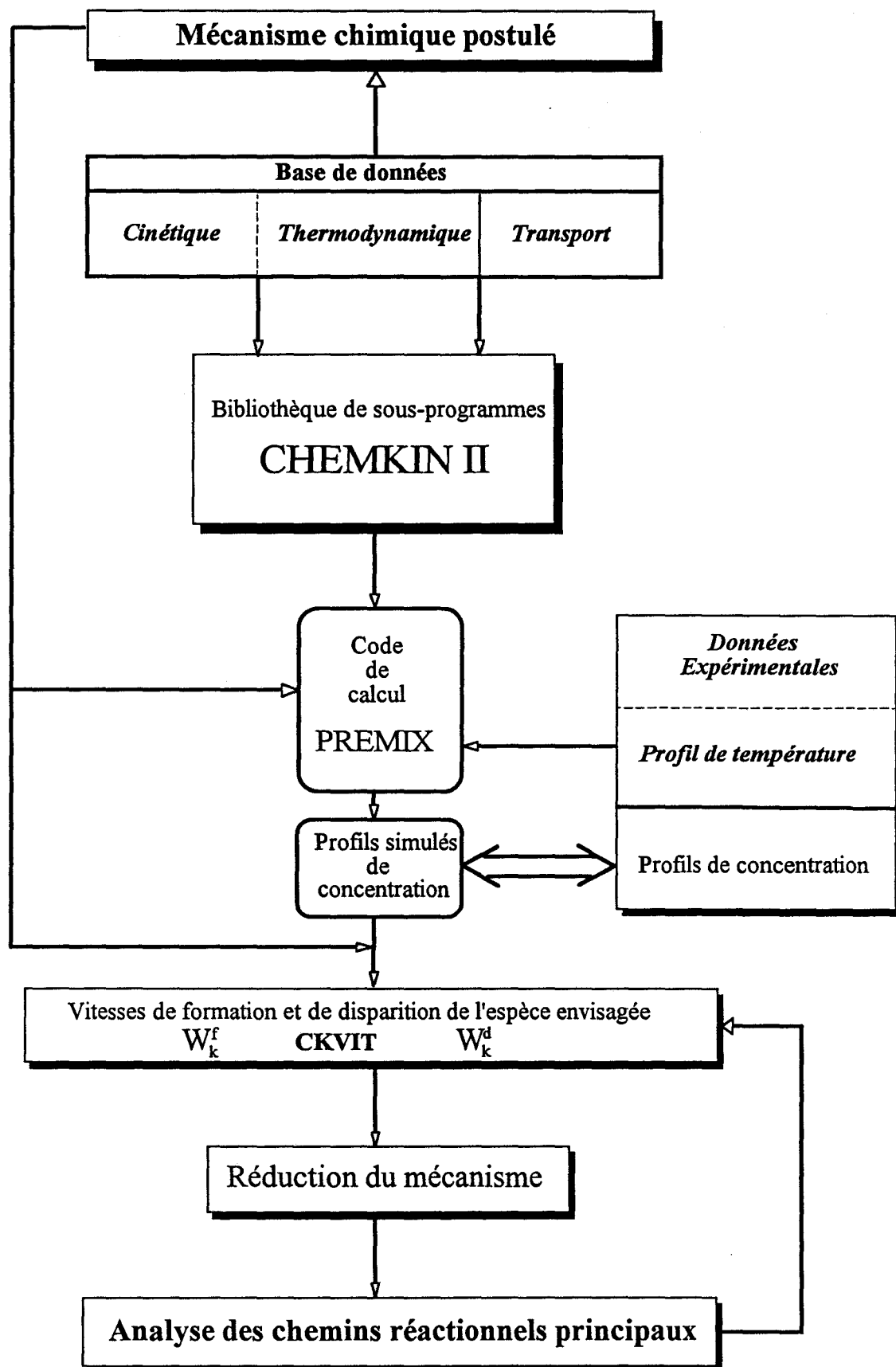


Figure 35: Organigramme de la méthode adoptée pour l'analyse de structure de flamme.

Chapitre IV
Résultats Expérimentaux



CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. Profils de température	101
1. Influence du dichlorométhane sur la température	101
2. Choix des profils de température imposés pour la modélisation	102
II. Correction des profils expérimentaux de H₂O, HCl et H₂ ; Bilans matière	104
III. Correction des profils expérimentaux des espèces labiles H, O et Cl	106
1. Réactivité des espèces pendant la phase de prélèvement	106
2. Méthode d'extrapolation à pression nulle	111
a. Protocole expérimental	111
b. Influence des composés chlorés sur le comportement des espèces réactives dans la sonde	111
c. Modélisation du comportement des espèces réactives dans la sonde	111
d. Cas du radical hydroxyle OH	115
IV. Profils de fraction molaire des espèces détectées	115
1. Précision des résultats	115
2. Lissage des profils	115
3. Influence du dichlorométhane sur la flamme de méthane	115

Divers problèmes dûs aux méthodes d'analyse utilisées perturbent les résultats expérimentaux. Il est indispensable d'en tenir compte avant d'établir les différents profils de température et de concentration des espèces. Lors des études par résonance paramagnétique électronique, des atomes et des radicaux sont détruits par recombinaison et/ou par destruction à la paroi dans l'intervalle de temps compris entre la phase de prélèvement et la phase de détection. En chromatographie en phase gazeuse, à cause du phénomène d'adsorption de l'eau et du chlorure d'hydrogène sur les parois du dispositif de prélèvement et d'analyse, les fractions molaires des autres espèces sont sous-estimées. Différentes méthodes décrites dans ce chapitre permettent de tenir compte de ces problèmes et de les corriger. Les profils de température et de fraction molaire expérimentaux des différentes espèces détectées sont reportés dans le cas des flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,016$) et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,017$; $\text{Cl}/\text{H} = 4,91 \cdot 10^{-2}$). L'influence du dichlorométhane sur la combustion du méthane est mise en évidence.

I. Profils de température

1. Influence du dichlorométhane sur la température.

Les profils de température sont établis par thermocouple en utilisant les procédures décrites au chapitre II dans le cas des deux flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (figure 36).

On constate que la stabilisation et l'épaisseur de la flamme sont peu sensibles à l'addition du dichlorométhane puisque dans la zone des gaz frais et du front de flamme la température est peu affectée par l'introduction du dérivé chloré. L'addition de dichlorométhane (environ 1%) crée une légère augmentation de la température d'environ 50K dans les gaz brûlés.

Nous avons observé que lorsque la quantité de dichlorométhane ajouté ($2,6 \cdot 10^{-2} < \text{Cl}/\text{H} < 8,2 \cdot 10^{-2}$) à la flamme de méthane augmente, la température finale croît et la différence atteint environ 80 K pour une teneur en chlore ajouté correspondant au rapport $\text{Cl}/\text{H} = 8,2 \cdot 10^{-2}$ (5,1 % CH_2Cl_2). Ces observations peuvent s'expliquer par le fait que l'énergie cédée au système par la rupture d'une liaison C-Cl est plus importante que celle correspondant à la rupture d'une liaison C-H.

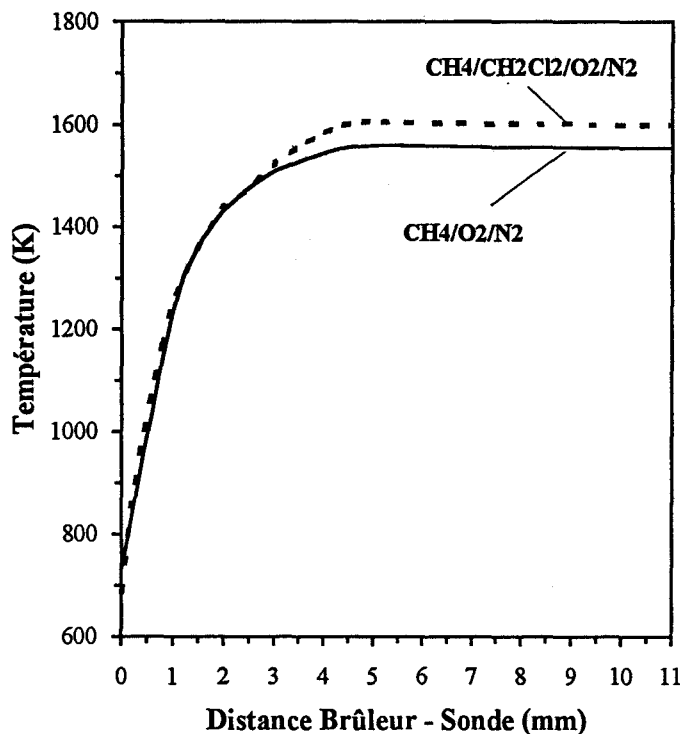


Figure 36: Profils de température établis par thermocouple, corrigés des pertes par radiation, en présence de la sonde, dans le cas des flammes CH₄/O₂/N₂ (P = 80 Torr; $\Phi=1,016$) et CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂ (P = 80 Torr; $\Phi = 1,017$; Cl/H = $4,91 \cdot 10^{-2}$).

De telles observations expérimentales ont également été mises en évidence dans les travaux de Senser et Cundy (1986), Miller et col. (1984) et Karra et Senkan (1987) dans le cas de flammes CH₃Cl/CH₄/Air et par Morse et col. (1991) dans le cas de flammes CH₄/CCl₄/O₂/N₂.

2. Choix des profils de température imposés pour la modélisation.

On considère généralement que la sonde n'effectue pas une extraction ponctuelle mais qu'elle mesure en fait un champ de concentration s'étendant jusqu'à deux fois le diamètre du trou (Biordi, 1977; Stepowski et col., 1981), c'est la raison pour laquelle on place le thermocouple à environ 0,25 mm de l'extrémité de la sonde (Pauwels et col., 1989). Il apparaît cependant que la technique de mesure de température expérimentale est à l'origine d'un décalage entre le profil de température et les profils de fraction molaire des espèces dans la flamme.

Si on considère que l'accroissement de la température dans la flamme est essentiellement dû à l'énergie dégagée lors des réactions de formation de l'eau, on peut redéfinir le profil de fraction molaire de H_2O en fonction du profil de température expérimental (Richter H., 1993) grâce à la relation suivante

$$(X_{H_2O})_z = (X_{H_2O})_{GB} \left(1 - \frac{(T_{GB} - T_z)}{(T_{GB} - T^0)} \right)$$

où T_z , T^0 et T_{GB} représentent les températures locales, initiale et dans les gaz brûlés, et où $(X_{H_2O})_z$, $(X_{H_2O})_{GB}$ représentent respectivement la fraction molaire de l'eau calculée à la distance z du brûleur et celle dans les gaz brûlés.

La superposition des profils de fraction molaire de l'eau, respectivement calculé à partir de cette relation et expérimental, permet de déterminer le décalage, qui doit être appliqué au profil de température expérimental pour faire correspondre les profils de température et de fraction molaire des espèces. Ce sont ces profils de température décalés qu'on utilise et qu'on impose lors de la modélisation des phénomènes à partir du code de calcul PREMIX.

Dans notre cas, les profils de température expérimentaux sont décalés d'environ 0,6 mm vers les gaz brûlés (figure 37 et 38).

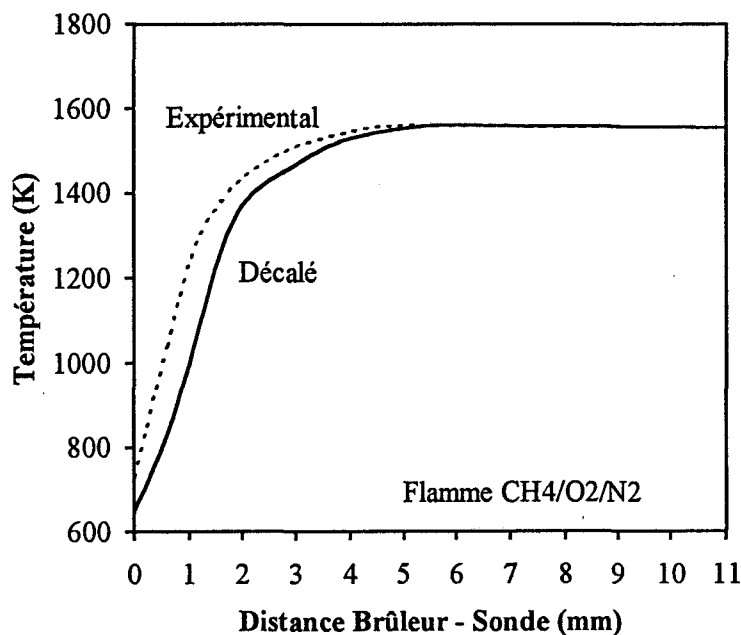


Figure 37: Décalage du profil de température par rapport au profil expérimental dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2$ ($P=80$ Torr; $\Phi=1,016$).

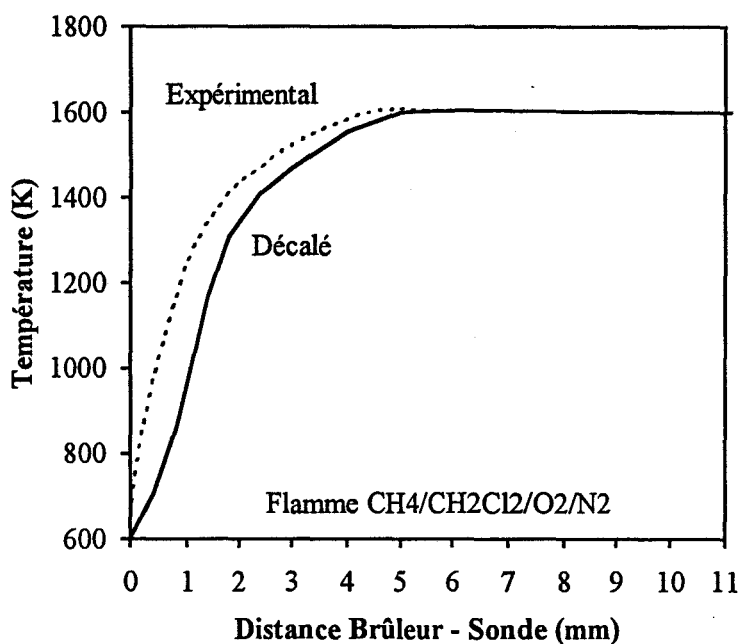


Figure 38: Décalage du profil de température par rapport au profil expérimental dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P=80$ Torr; $\Phi=1,017$; $\text{Cl}/\text{H}=4,91 \cdot 10^{-2}$).

Cette méthode a été testée dans le cas de flammes de $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ inhibées par des dérivés halogénés du méthane (Richter H., 1993).

II. Correction des profils de H_2O , H_2 et HCl ; Bilans Matière

Différents problèmes inhérents aux dispositifs d'analyse expérimentaux que nous avons utilisés perturbent la mesure des espèces stables H_2O , HCl et H_2 .

- Les molécules H_2O et HCl étant fortement polaires, lorsqu'on analyse des échantillons gazeux qui contiennent des quantités d'eau et de chlorure d'hydrogène importantes on observe, dans le système de prélèvement des gaz, une diminution de la pression due à l'adsorption de ces espèces sur les parois du dispositif (piston principalement).
- En ce qui concerne l'hydrogène moléculaire mesuré par chromatographie, sa très faible différence de conductivité thermique avec l'hélium utilisé comme gaz vecteur conduit à une mesure quantitative peu précise.

Dans ces conditions, compte tenu des problèmes liés aux déterminations quantitatives des espèces H_2 , H_2O et HCl des corrections doivent être apportées aux mesures effectuées.

Une méthode, couramment utilisée par Senkan et col. (1990) et par Sencer et col. (1987) consiste à corriger les profils de fraction molaire expérimentaux à partir des bilans en éléments carbone, oxygène, hydrogène et chlore.

Ainsi, pour calculer le profil de fraction molaire de H_2O , on fait en sorte que le rapport en fraction molaire de l'élément oxygène sur l'élément carbone dans les gaz brûlés soit identique au même rapport dans le mélange initial, soit :

$$\left[\frac{\sum_i [X_i n_i(O)]}{\sum_i [X_i n_i(C)]} \right]_o = \left[\frac{\sum_i [X_i n_i(O)]}{\sum_i [X_i n_i(C)]} \right]_{g.b}$$

- avec: X_i : fraction molaire de l'espèce i
 $n_i(Y)$: nombre d'atomes Y dans l'espèce i
 indice o : mélange initial
 indice gb : composition dans les gaz brûlés (10 mm du brûleur)

De la même façon, dans le cas du chlorure d'hydrogène, on utilise la relation:

$$\left[\frac{\sum_i [X_i n_i(Cl)]}{\sum_i [X_i n_i(C)]} \right]_o = \left[\frac{\sum_i [X_i n_i(Cl)]}{\sum_i [X_i n_i(C)]} \right]_{g.b}$$

Enfin dans le cas de la molécule d'hydrogène, on utilise la relation:

$$\left[\frac{\sum_i [X_i n_i(H)]}{\sum_i [X_i n_i(C)]} \right]_o = \left[\frac{\sum_i [X_i n_i(H)]}{\sum_i [X_i n_i(C)]} \right]_{g.b}$$

Il reste ensuite à déterminer la correction (N) à appliquer aux fractions molaires brutes (expérimentales) pour vérifier la relation $\sum_i (X_i)_{gb} = 1$, puisque par définition la somme des fractions molaires doit être égale à un. Les fractions molaires brutes de chaque espèce sont normalisées en les divisant par le coefficient correcteur N . La relation $\sum_i (X_i)_{gb} = N$

devient $\sum_i \left(\frac{X_i}{N} \right)_{g.b} = \sum_i (X'_i)_{g.b} = 1$.

III. Corrections des profils expérimentaux des espèces labiles H, O et Cl

Les principales difficultés liées à l'échantillonnage des espèces réactives par sonde de prélèvement sont dues à leur grande réactivité qui leur confère une durée de vie très courte. Il est donc important que la durée de vie de l'espèce considérée soit supérieure au temps de vol mis par l'espèce envisagée pour parcourir la distance comprise entre l'extrémité de la sonde (où a lieu le prélèvement) et le centre de la cavité résonante RPE (où a lieu la détection) pour pouvoir accéder à sa concentration dans la flamme (à l'endroit du prélèvement).

1. Réactivité des espèces pendant la phase de prélèvement

Pour que les fractions molaires mesurées X_m correspondent à celles de la flamme X , il est indispensable que le temps de vol Δt des espèces labiles soit très inférieur à leur durée de vie $\Delta \tau$

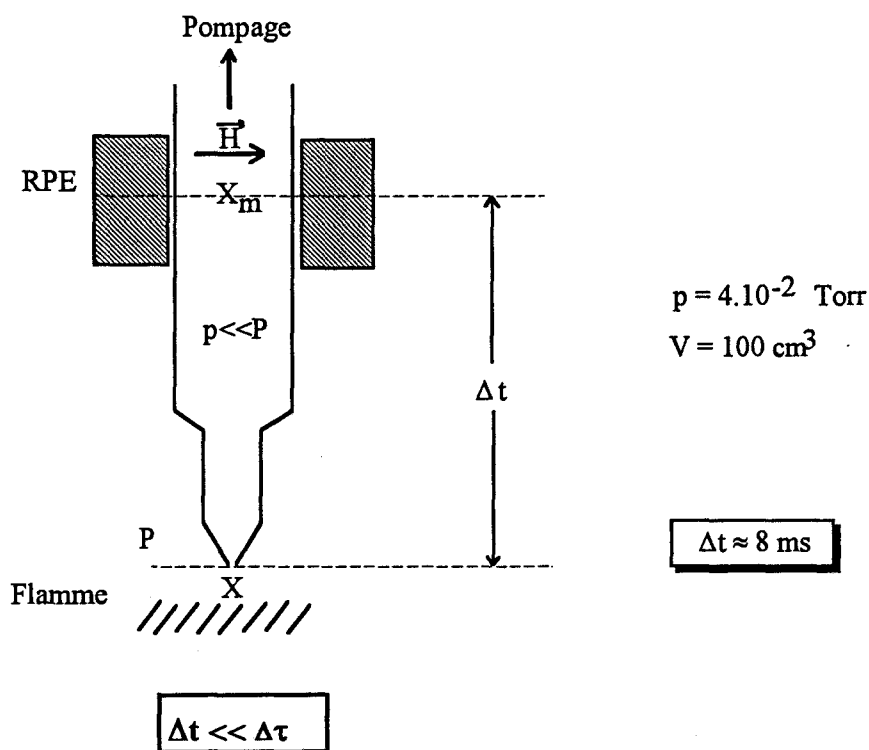


Figure 39: Relation entre la durée de vie $\Delta \tau$ et le temps de vol Δt des espèces dans la sonde.

Le temps de vol Δt des atomes ou radicaux est égal à:

$$\Delta t = \frac{V}{d_v}$$

où V représente le volume compris entre la microfuite et le centre de la cavité résonante et d_v le débit volumique à travers la microfuite.

Si nous assimilons la microfuite à un trou de section S , nous pouvons calculer, d'après la théorie cinétique des gaz et la loi de Graham, le débit molaire d_M traversant la microfuite:

$$d_M = (P - p) \cdot S \cdot \left[\frac{1}{2\pi MRT} \right]^{1/2}$$

P et p étant respectivement la pression des compartiments "haute pression" (brûleur) et "basse pression" (sonde) et M la masse molaire moyenne des espèces qui diffusent.

Le débit volumique d_v est donné par la relation

$$d_v = (P - p) \cdot \frac{S}{p} \cdot \left[\frac{RT}{2\pi M} \right]^{1/2}$$

Etant donné que $P \gg p$, le temps de vol est directement proportionnel à la pression du compartiment basse pression (Carlier et Sochet, 1974), d'où:

$$\Delta t \approx \frac{V}{PS} \cdot p \cdot \left[\frac{2\pi M}{RT} \right]^{1/2}$$

A partir du diamètre du trou (environ 170 μm), du volume V (environ 100 cm^3), des pressions p ($4 \cdot 10^{-2}$ Torr) et P (80 Torr) et de la température T (environ 300 K), en approximant la masse molaire moyenne des espèces qui diffusent à la masse molaire moyenne du mélange initial, on calcule un temps de vol moyen :

$$\Delta t = 8 \text{ ms.}$$

La durée de vie $\Delta\tau$ d'une espèce k peut être définie (Sochet, 1971) par l'expression:

$$\Delta\tau = \frac{(X_k)}{\left(\frac{d(X_k)}{dt} \right)_d}$$

dans laquelle $(d(X_k)/dt)_d$ représente la vitesse de disparition de l'espèce considérée suivant chacune des réactions élémentaires pouvant intervenir à l'intérieur de la sonde entre le prélèvement et la détection.

Différentes réactions qui contribuent à une diminution des espèces réactives sont susceptibles de se produire durant l'intervalle de temps Δt . La disparition des espèces peut intervenir soit par destruction à la paroi, soit par réaction avec une molécule M, soit enfin par réactions biradicalaires.

En supposant que l'écoulement dans la sonde soit assimilé à un écoulement piston, on peut en déduire différentes lois d'évolution de X_m avec t selon ces différentes réactions (Tableau IV.1.) (Sochet, 1971).

Réaction de rupture hétérogène à la paroi	$X \xrightarrow{k} \text{rupture à la paroi}$	$X_m = X \cdot \exp(-k t)$
Réaction avec une molécule M	$X + M \xrightarrow{k} P$	$X_m = X \cdot \exp\left(-k \frac{X_M P}{R T} t\right)$
Réaction biradicalaire	$X + Y \xrightarrow{k} P$	$\frac{1}{X_m} = k \frac{Y}{X} \frac{P}{R T} t + \frac{1}{X}$

X_m = fraction molaire mesurée au centre de la cavité résonante; X = fraction molaire réelle dans la flamme (au voisinage de l'extrémité de la sonde de prélèvement); X_M = fraction molaire de la molécule M.

Tableau IV.1: Différentes lois d'évolution de la fraction molaire d'une espèce en fonction du temps selon la réaction à laquelle elle participe.

Dans notre cas, le temps t correspond au temps de vol des espèces. Si on remplace, dans chacun des cas, le temps t par l'expression du temps de vol Δt en fonction de la pression dans la sonde de prélèvement, nous obtenons:

- Dans le cas des réactions de rupture hétérogène à la paroi.

$$X_m = X \cdot \exp\left(-k \frac{V}{R T d_M} p\right)$$

La durée de vie $\Delta\tau$ du radical peut s'exprimer par $\Delta\tau = \frac{1}{k}$

En supposant que l'on soit en régime cinétique (Sochet, 1971), c'est à dire que la concentration des centres actifs est déterminée par l'efficacité à la paroi ϵ pour détruire ces espèces - hypothèse qui paraît vraisemblable dans nos conditions expérimentales - la constante de vitesse k est égale à:

$$k = a \frac{\epsilon v}{d_{\text{trou}}}$$

où

- a Constante dépendant de la géométrie du trou,
- ϵ Efficacité de destruction des radicaux à la paroi,
- v Vitesse moyenne de l'espèce qui diffuse,
- d_{trou} Diamètre du trou de la sonde de prélèvement.

L'expression de la fraction molaire X_m devient alors:

$$X_m = X \cdot \exp\left(-a \frac{\epsilon v}{d_{\text{trou}}} \frac{V}{R T d_M} p\right)$$

Dans cette relation, $a \frac{\epsilon v}{d_{\text{trou}}} \frac{V}{R T d_M}$ est une constante, que nous noterons A .

On en déduit: $X_m = X \exp(-A p)$

- Dans le cas des réactions avec une molécule M.

En remplaçant t par son expression en fonction de la pression p , nous obtenons pour l'évolution de X_m

$$X_m = X \cdot \exp\left(-k \frac{X_M V}{(R T)^2 d_M} p^2\right)$$

Dans cette relation, le paramètre $k \frac{X_M V}{(R T)^2 d_M}$ est indépendant de la pression p , nous le noterons B.

On en déduit
$$X_m = X \exp(-Bp^2)$$

- Dans le cas des réactions biradicalaires.

De la même façon que précédemment, nous obtenons:

$$\frac{1}{X_m} = k \frac{Y}{X} \frac{V}{(R T)^2 d_M} p^2 + \frac{1}{X}$$

Le paramètre $k \frac{Y}{X} \frac{V}{(R T)^2 d_M}$ est indépendant de la pression p , nous le noterons C.

On en déduit
$$\frac{1}{X_m} = C p^2 + \frac{1}{X}$$

Dans le cas général, il faut donc tenir compte de l'ensemble de ces réactions. La dépendance de X_m avec p est donc théoriquement une fonction complexe. Cependant des réactions prépondérantes peuvent imposer leur cinétique.

On constate d'autre part que toutes les réactions envisagées contribuent à une diminution des espèces réactives durant la phase de prélèvement. Il est donc indispensable de réduire au maximum leur contribution.

Les réactions bimoléculaires peuvent être réduites en diminuant la pression dans la sonde. Dans notre cas, la pression limite est de $4 \cdot 10^{-2}$ Torr et elle est suffisante pour conserver une bonne sensibilité lors de la détection RPE.

Les réactions de destruction à la paroi sont minimisées en faisant subir un traitement chimique à la sonde. Il consiste en un nettoyage pendant 5 heures de la surface interne de la sonde par une solution de soude NaOH/10 M suivi d'une désactivation pendant un temps identique avec une solution d'acide nitrique HNO₃/10 M (Sepehrad et col., 1979). Ce traitement est effectué avant chaque série de mesures. Nous avons pu observer une bonne stabilité du traitement dans le temps dans le cas de la flamme CH₄/O₂/N₂, même après

plusieurs allumages. Dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, le traitement est effectué après chaque allumage.

2. Méthode d'extrapolation à pression nulle.

a. Protocole expérimental

Dans ces conditions les fractions molaires mesurées X_m sont différentes des fractions molaires X des espèces dans la flamme. Afin de mettre en évidence le comportement des espèces réactives pendant la phase de prélèvement, nous avons fait varier la pression dans la sonde, donc le temps de vol. Dans chaque cas expérimental, nous avons constaté que seule l'évolution de $\text{Ln } X_m$ avec la pression est linéaire (figure 40, points expérimentaux) ce qui montre la prépondérance des réactions d'ordre 1 de destruction des espèces à la paroi. La méthode pour atteindre les fractions molaires X dans la flamme consiste alors à suivre l'évolution de la fraction molaire X_m des radicaux en faisant varier la pression p dans la sonde (entre $4 \cdot 10^{-2}$ Torr et 10^{-1} Torr) et à extrapoler à pression nulle pour tenir compte des réactions qui se produisent dans la sonde. D'autre part, quelque soit la position dans la flamme, pour chaque espèce, nous avons vérifié que les courbes $\text{Ln } X_m = f(p)$ restent parallèles entre elles. On peut donc considérer que le paramètre A , qui correspond à la pente de la droite $\text{Ln } X_m = f(p)$, caractérise l'espèce envisagée et son aptitude à réagir à la paroi.

Les fractions molaires des espèces H, O, Cl et OH dans la flamme peuvent donc être obtenues à partir des fractions molaires X_m mesurées à $p=4 \cdot 10^{-2}$ Torr en appliquant le paramètre A relatif à chaque espèce à partir de la relation

$$X = X_m \exp(4 \cdot 10^{-2} A)$$

La méthode d'extrapolation à pression nulle qui permet d'accéder aux concentrations des espèces réactives H, O, Cl et OH dans la flamme a été mise au point au laboratoire (Pauwels et col., 1986, 1989).

b. Influence des composés chlorés sur le comportement des espèces réactives dans la sonde

Les valeurs des pentes d'extrapolation A (Tableau IV.2.) sont mesurées expérimentalement pour les espèces labiles détectées H, O, Cl et OH dans le cas des

flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ étudiées. Les valeurs de A sont exprimées en Torr^{-1} (précision $\pm 0,2 \text{ Torr}^{-1}$).

A (Torr^{-1})	H	O	Cl	OH
$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$	-3.6	-8.6		-25,6
$\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$	-19.7	-26.2	-23.9	-31,4

Tableau IV.2: Pentas d'extrapolation A des espèces labiles détectées.

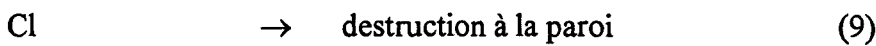
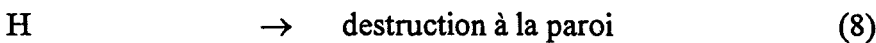
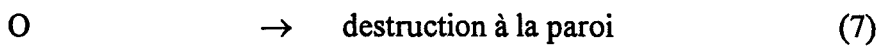
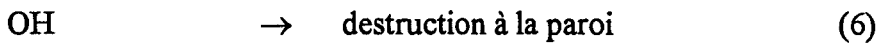
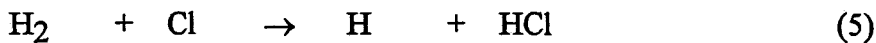
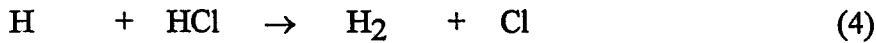
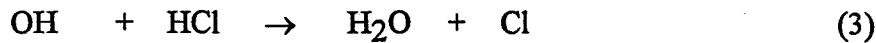
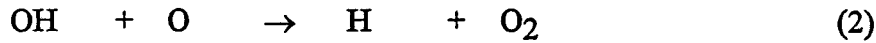
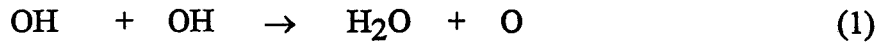
Les courbes $\text{Ln } X_m = f(p)$ obtenues dans chacune des deux flammes sont linéaires. On remarque que, dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, les pentes d'extrapolation à pression nulle de chacune des espèces détectées sont toutes plus grandes : cette augmentation est due à la présence de composés chlorés qui altèrent la paroi interne en quartz de la sonde et la rendent beaucoup plus sensible à la destruction des radicaux. Comme ces pentes sont caractéristiques de l'efficacité de la paroi à détruire les radicaux, on peut considérer que l'introduction du dichlorométhane à la flamme accroît cette efficacité. D'autre part étant donné la réactivité des espèces chlorées telles Cl et HCl, il faut également envisager le rôle joué par les réactions bimoléculaires de H, O et OH avec ces espèces.

c. Modélisation du comportement des espèces réactives dans la sonde

Afin de mieux appréhender les phénomènes susceptibles de se produire dans la sonde pendant le temps de vol des espèces lors de l'addition de dichlorométhane à la flamme et d'évaluer l'importance relative des réactions radicalaires et des destructions à la paroi, nous avons modélisé dans les conditions expérimentales de prélèvement, l'évolution de H, O, OH et Cl dans la sonde.

La sonde est assimilée à un réacteur piston opérant à pression constante et à température ambiante. On considère alors toutes les réactions susceptibles de se produire durant le temps de vol des espèces. Seules les réactions, pour lesquelles la durée de vie des espèces labiles est comprise entre 1 et 100 ms, ont été retenues. Le code de calcul SIMCINET (Carlier et Perche, 1980), qui utilise la méthode de Monte Carlo pour résoudre le système d'équations différentielles, permet de modéliser un système chimique simple mettant en jeu une dizaine de réactions élémentaires.

Un modèle cinétique simple comprenant les 9 réactions élémentaires les plus critiques pouvant intervenir dans la sonde a été utilisé dans le cas des deux flammes étudiées.



Dans le cas de la flamme de méthane seules les réactions 1, 2, 6, 7 et 8 ont été utilisées. Dans le cas de la flamme contenant le dérivé chloré le mécanisme complet a été employé.

Pour les réactions (1) à (5), les valeurs des constantes de vitesse à 300 K

$$k_1 = 1,13 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Atkinson et col., 1992})$$

$$k_2 = 2,01 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Atkinson et col., 1992})$$

$$k_3 = 4,06 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Atkinson et col., 1989})$$

$$k_4 = 3,07 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Miller and Gordon, 1981})$$

$$k_5 = 1,04 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Atkinson et col., 1992})$$

ont été utilisées.

Le système a été modélisé dans les deux cas, pour différentes valeurs des constantes de vitesse des réactions de premier ordre (6), (7), (8) et (9) et en utilisant comme fractions molaires initiales des espèces les valeurs expérimentales dans les gaz brûlés.

Une évolution linéaire de $\text{Ln}X$ avec la pression et une très bonne correspondance entre les résultats simulés (figures 40 et 41: traits pleins) et expérimentaux (figures 40 et 41: points) ont été obtenues dans les deux cas pour les constantes de vitesse de destruction à la paroi suivantes reportées dans le tableau IV-3.

Espèce	OH	O	H	Cl
Constante de vitesse (s^{-1})	k_6	k_7	k_8	k_9
$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$	110	25	20	
$\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$	140	115	100	115

Tableau IV 3: Constantes de vitesse de destruction à la paroi des espèces OH, O, H et Cl

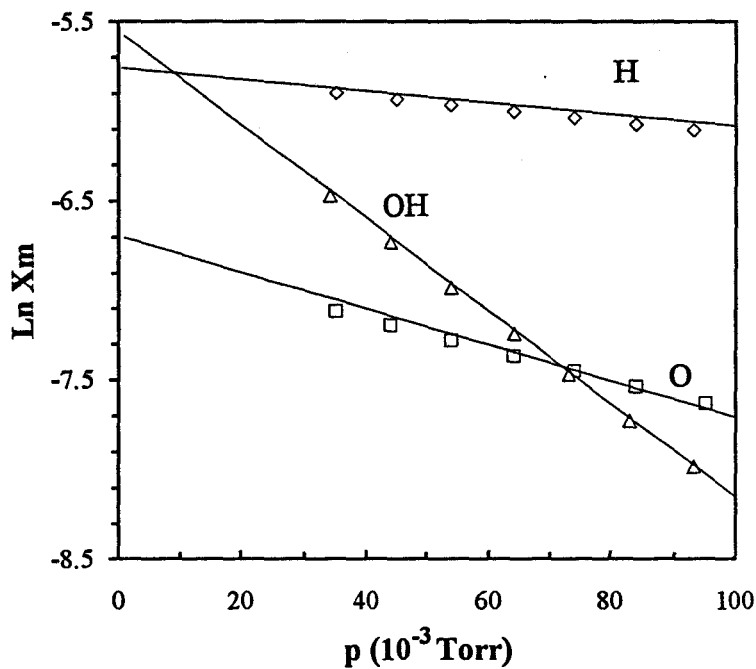


Figure 40: Evolution de $\text{Ln} X_m$ avec la pression p pour H, O et OH dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\Phi = 1,016$; $P = 80$ Torr). Les valeurs expérimentales sont représentées par des symboles, les valeurs calculées par des traits pleins.

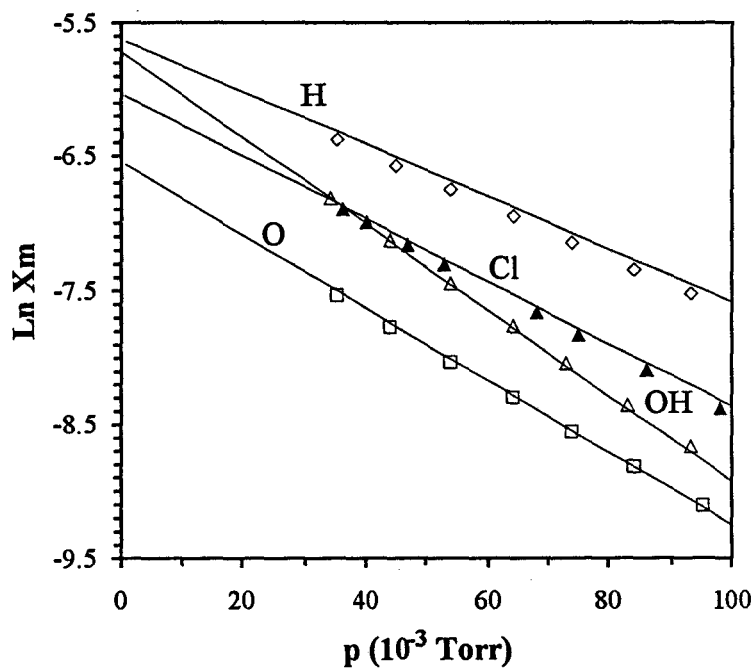


Figure 41: Evolution de $\text{Ln} X_m$ avec la pression p pour H, O, Cl et OH dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\Phi = 1,017$; $\text{Cl}/\text{H} = 4,91 \cdot 10^{-2}$; $P = 80$ Torr). Les valeurs expérimentales sont représentées par des symboles, les valeurs calculées par des traits pleins.

d. Cas du radical hydroxyle OH

A cause, à la fois, de la très grande réactivité du radical OH et de nos conditions expérimentales (temps de vol trop grand, perte de sensibilité), nous avons eu des difficultés à établir son profil quantitatif par résonance paramagnétique électronique dans la flamme contenant le composé chloré. Malgré l'utilisation de techniques d'accumulation de spectres, les mauvaises conditions d'analyse nous ont amenés à utiliser la fluorescence induite par laser pour établir son profil de fraction molaire dans les deux flammes.

IV. Profils de fraction molaire des espèces détectées

1. Précision des résultats

L'analyse des flammes a été faite plusieurs fois afin de vérifier la bonne reproductibilité des résultats obtenus notamment en ce qui concerne la position et la valeur des fractions molaires maximales des espèces intermédiaires mesurées. Compte tenu des erreurs expérimentales liées aux méthodes utilisées, on peut estimer une erreur sur la mesure des espèces stables de l'ordre de 10 % ; elle est de 20 % dans le cas des espèces intermédiaires. En ce qui concerne les atomes H, O et Cl mesurés par RPE, l'erreur sur les profils de fraction molaire est de l'ordre de 30 % ; elle tient compte de la dispersion des mesures et des erreurs sur la mesure des pentes d'extrapolation. Dans le cas de OH mesuré par FIL la dispersion est inférieure à 5 %.

2. Lissage des profils.

Les profils de fraction molaire expérimentaux ont été lissés en utilisant une méthode des moindres carrés préconisée par Savitzky et Golay (1964) et révisée par Madden (1978).

3. Influence du dichlorométhane sur la flamme de méthane

Les profils de fraction molaire obtenus sont comparés sur les figures 42 à 44. Les valeurs expérimentales et lissées sont représentées respectivement par des symboles noirs et des traits pleins dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr ; $\Phi = 1,016$) et par des symboles clairs et des traits pointillés dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr ; $\Phi = 1,017$; $\text{Cl}/\text{H} = 4,91 \cdot 10^{-2}$).

Le profil de consommation du méthane CH_4 n'est pas modifié par l'addition de CH_2Cl_2 , mais par contre on observe une variation des profils de O_2 , H_2 et H_2O , CO et CO_2 . Dans le cas de l'eau on constate une diminution d'environ 10% de sa quantité formée en postflamme liée à une augmentation de l'hydrogène moléculaire (figure 49 et 52). On observe le même type de comportement dans le cas des oxydes de carbone CO et CO_2 : la légère diminution de CO_2 s'accompagne d'une augmentation du CO formé. L'effet le plus significatif de l'influence sur les dichlorométhane est observé dans le cas de O_2 et des intermédiaires hydrocarbonés.

On observe un décalage du profil de O_2 vers les gaz brûlés qui s'explique par un ralentissement de la consommation du dioxygène dûe à un effet inhibiteur du dichlorométhane sur la combustion du méthane.

Dans le cas des hydrocarbures aliphatiques, on observe une diminution importante (facteur 2) de la fraction molaire maximale d'éthane C_2H_6 formée alors que l'évolution du propane C_3H_8 n'est pas ou peu modifiée. L'effet le plus significatif de l'addition de dichlorométhane est une augmentation importante des concentrations des intermédiaires hydrocarbonés insaturés tels que l'éthylène (facteur 5), le propène (facteur 6) et l'acétylène (C_2H_2 non détecté dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, mais $X_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{maxi}} = 4,5 \cdot 10^{-4}$ dans la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$).

Les espèces réactives telles que H , O et OH sont peu affectées par l'addition de CH_2Cl_2 . Dans le front de flamme on constate une formation plus rapide des atomes H et O alors que dans les gaz brûlés les concentrations stationnaires de H , O et OH sont peu modifiées.

En ce qui concerne les dérivés chlorés, la consommation du dichlorométhane s'accompagne de la formation de chlorure d'hydrogène et de dérivés organochlorés intermédiaires tels que les chlorures de méthyle CH_3Cl et de vinyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (figure 44). Ces intermédiaires chlorés passent par un maximum lorsque la vitesse de disparition de CH_2Cl_2 est maximale ($d \approx 2$ mm). Ils ont pratiquement totalement disparu à la limite chaude du front de flamme ($d \approx 3$ mm) lorsque CH_2Cl_2 est complètement consommé; le profil d'évolution du chlorure d'hydrogène passe alors par un maximum. On constate ensuite une consommation de HCl qui est liée à la formation du chlore atomique Cl .

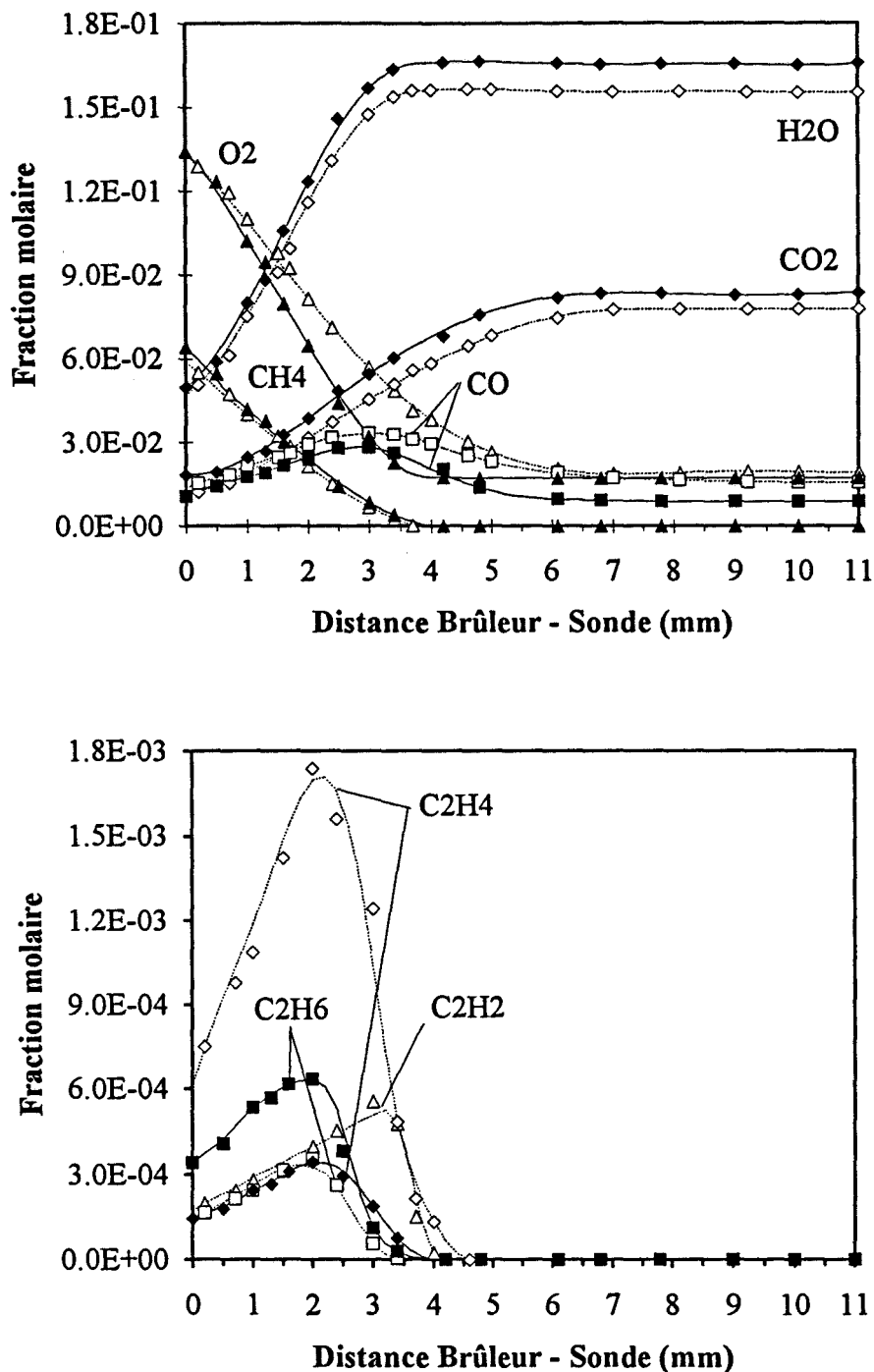


Figure 42: Influence du dichlorométhane sur la flamme de méthane dans le cas des espèces CH_4 , O_2 , CO_2 , H_2O , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 . Les valeurs expérimentales et lissées sont représentées respectivement par des symboles noirs et des traits pleins dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2$ ($P = 80$ Torr, $\Phi = 1,016$) et par des symboles clairs et des traits pointillés dans le cas de la flamme $CH_4/CH_2Cl_2/O_2/N_2$ ($P = 80$ Torr, $\Phi = 1,017$, $Cl/H = 4,91 \cdot 10^{-2}$). Les profils correspondants de H_2 sont représentés sur les figures 49 et 52.

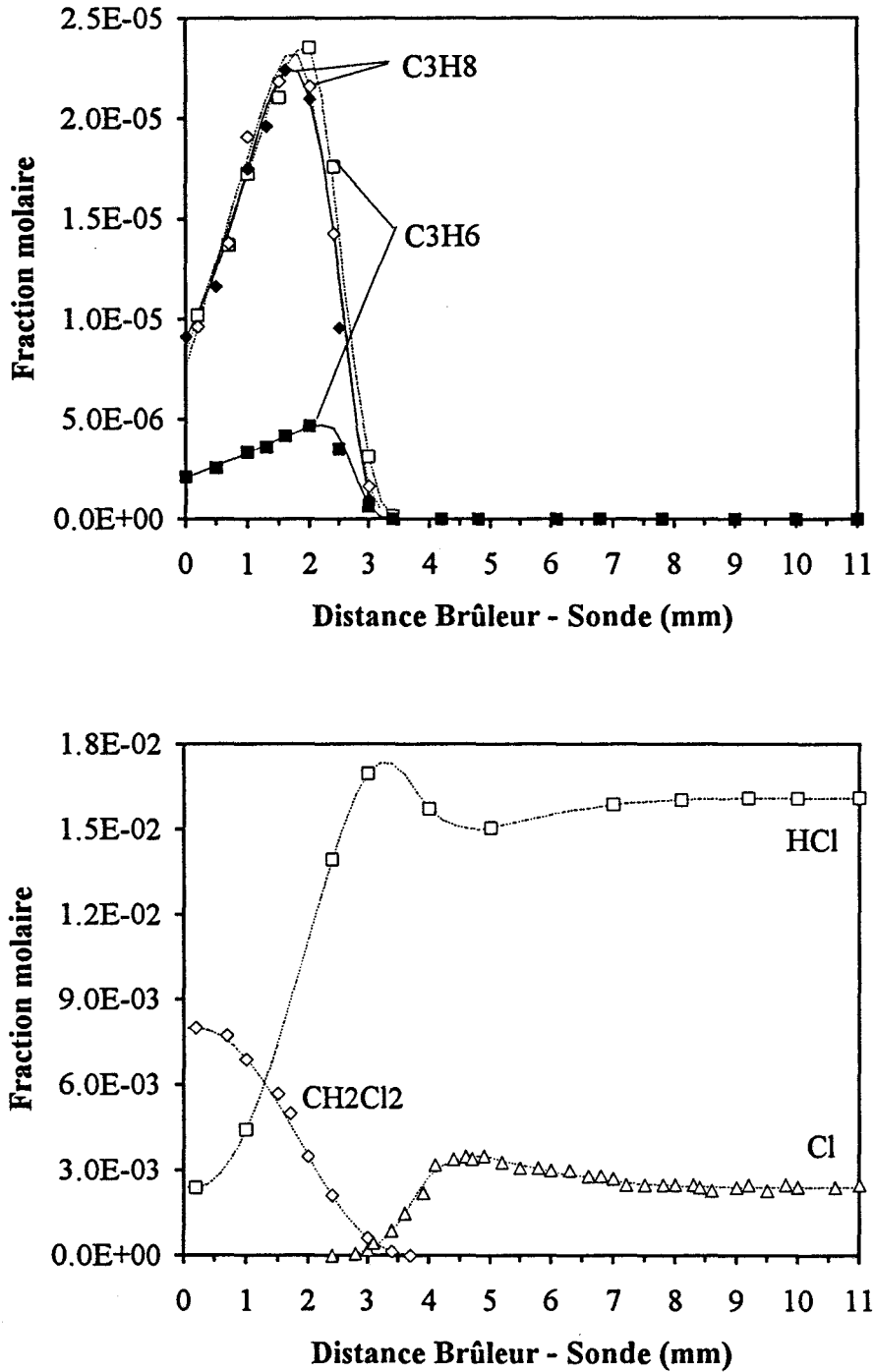


Figure 43: Influence du dichlorométhane sur la flamme de méthane dans le cas des espèces C_3H_6 , C_3H_8 , CH_2Cl_2 , HCl et Cl . Les valeurs expérimentales et lissées sont représentées respectivement par des symboles noirs et des traits pleins dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2$ ($P = 80$ Torr, $\Phi = 1,016$) et par des symboles clairs et des traits pointillés dans le cas de la flamme $CH_4/CH_2Cl_2/O_2/N_2$ ($P = 80$ Torr, $\Phi = 1,017$, $Cl/H = 4,91 \cdot 10^{-2}$).

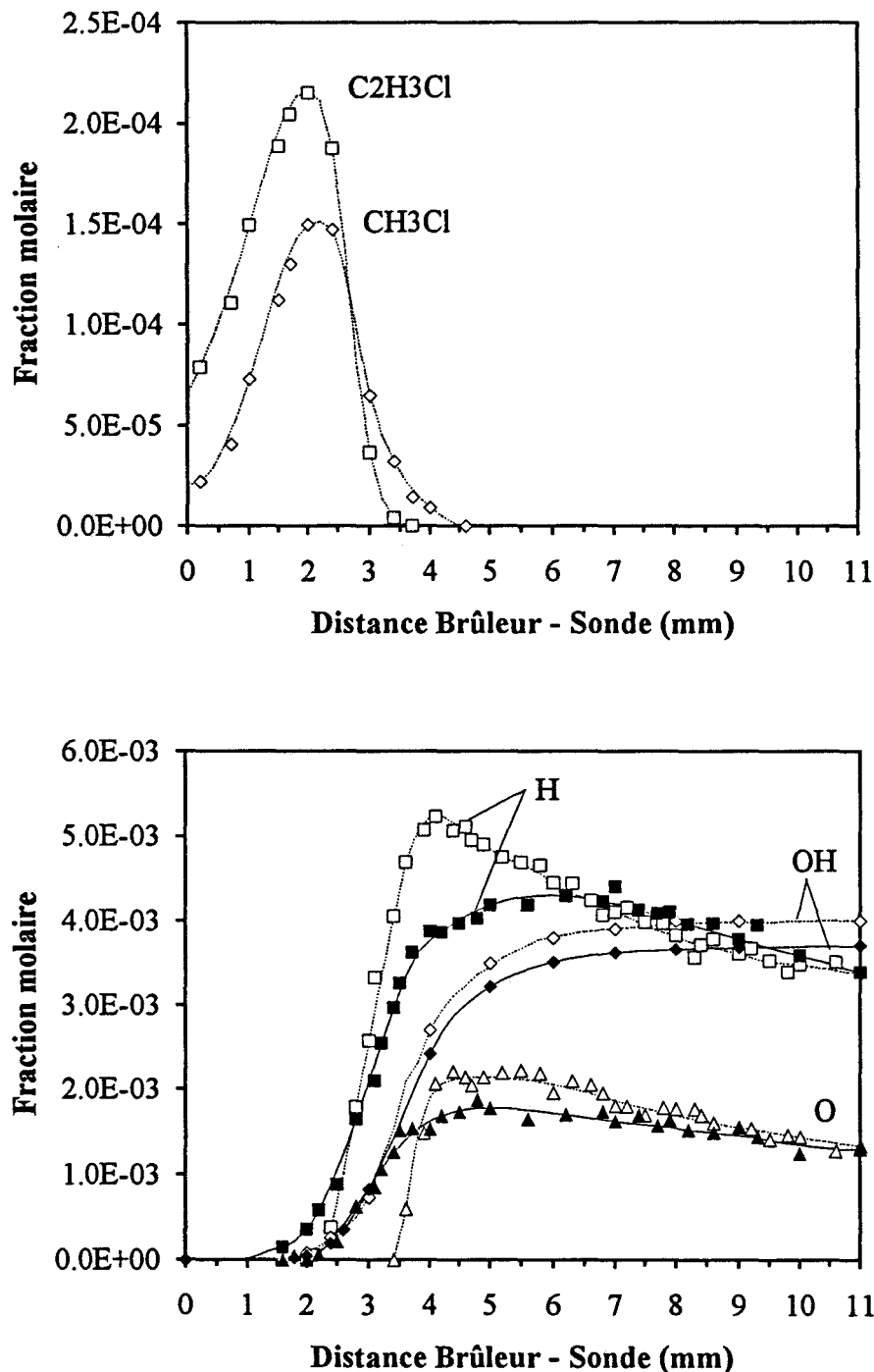


Figure 44: Profils de fraction molaire des espèces moléculaires chlorées CH_3Cl et C_2H_3Cl et influence du dichlorométhane sur les espèces réactives H , O et OH . Les valeurs expérimentales et lissées sont représentées respectivement par des symboles noirs et des traits pleins dans le cas de la flamme $CH_4/O_2/N_2$ ($P = 80$ Torr, $\Phi = 1,016$) et par des symboles clairs et des traits pointillés dans le cas de la flamme $CH_4/CH_2Cl_2/O_2/N_2$ ($P = 80$ Torr, $\Phi = 1,017$, $Cl/H = 4,91 \cdot 10^{-2}$).

Ces observations expérimentales mettent en évidence le rôle important joué par les processus de recombinaison des radicaux monocarbonés tels que CH_3 , CH_2Cl et CHCl_2 dans la cinétique complexe du système étudié.

On constate que la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ étudiée possède de nombreuses caractéristiques de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ de référence à cause du faible rapport Cl/H. Cette observation est en accord avec les résultats de Senser et col. (1987), qui ont étudié des flammes $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ pauvres ($\Phi = 0,8$) stabilisées à pression atmosphérique et dans lesquelles des quantités croissantes de dichlorométhane ont été ajoutées ($\text{Cl}/\text{H} = 6 \cdot 10^{-2}$, 0,33 et 0,72). Dans le tableau IV.4., nos résultats sont comparés avec ceux de Senser et col. (1987) et avec Qun et Senkan (1990) respectivement dans le cas d'une flamme pauvre et d'une flamme riche.

Le plus grand nombre d'espèces est détecté dans le cas de la flamme riche étudiée par Qun et Senkan. La variété des composés chlorés détectés dans cette flamme est due à la forte teneur en CH_2Cl_2 introduit ($\text{Cl}/\text{H} = 0,2$).

Pour ces trois études, les hydrocarbures intermédiaires majoritaires sont les hydrocarbures insaturés tels que C_2H_2 et C_2H_4 . Les quantités d'éthane formé sont relativement faibles comparées à celles des insaturés, ou n'ont pas été mises en évidence dans la flamme pauvre étudiée par Senser. On constate que les hydrocarbures en C3 tels que C_3H_6 et C_3H_8 n'ont été mis en évidence ni par Senser et col., ni par Senkan et col.

Par rapport à la flamme pauvre de Senser et col., nous avons pu mettre en évidence les mêmes espèces organochlorées à l'exception du tétrachloroéthane ($1,1,2,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$) et du tétrachloroéthylène (C_2Cl_4). Le trichloréthylène C_2HCl_3 , que nous avons détecté à l'état de traces, n'est pas mis en évidence dans la flamme pauvre de Senser et col., cependant on le retrouve dans la flamme riche de Qun et Senkan.

Dans notre étude, le composé organochloré intermédiaire majoritaire est le chlorure de vinyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, suivi du monochlorométhane CH_3Cl . Cette observation est en accord avec les observations de Senser qui retrouve ce résultat dans les flammes pauvres. Lorsque la teneur en chlorohydrocarbure augmente, le chlorure de vinyle se forme préférentiellement au monochlorométhane.

	Notre Travail CH ₄ /CH ₂ Cl ₂ /O ₂ /N ₂ P = 80 Torr Φ = 1 Cl/H = 4,91.10 ⁻²		Senser et col. (1987) CH ₄ /CH ₂ Cl ₂ /Air P = 750 Torr Φ = 0,8 Cl/H = 6,00.10 ⁻²		Qun et Senkan (1990) CH ₄ /CH ₂ Cl ₂ /O ₂ /Ar P = 760 Torr Φ = 1,9 Cl/H = 0,2	
	X _{max}	X _{gaz brûlés}	X _{max}	X _{gaz brûlés}	X _{max}	X _{gaz brûlés}
CH ₄	-	0	-	0	-	0
CH ₂ Cl ₂	-	0	-	0	-	0
O ₂	-	1,90.10 ⁻²	-	4,00.10 ⁻²	-	0
CO ₂	7,80.10 ⁻²	7,80.10 ⁻²	9,00.10 ⁻²	9,00.10 ⁻²	2,50.10 ⁻²	2,50.10 ⁻²
H ₂ O	1,55.10 ⁻¹	1,55.10 ⁻¹	1,70.10 ⁻¹	1,70.10 ⁻¹	2,30.10 ⁻¹	2,30.10 ⁻¹
CO	3,30.10 ⁻²	1,60.10 ⁻²	2,00.10 ⁻²	≈ 0	1,50.10 ⁻¹	1,50.10 ⁻¹
H ₂	3,05.10 ⁻²	1,93.10 ⁻²	x	x	1,20.10 ⁻²	1,20.10 ⁻²
C ₂ H ₂	5,30.10 ⁻⁴	0	4,00.10 ⁻⁴	0	8,00.10 ⁻²	2,30.10 ⁻²
C ₂ H ₄	1,70.10 ⁻³	0	5,00.10 ⁻⁴	0	2,00.10 ⁻²	0
C ₂ H ₆	3,30.10 ⁻⁴	0	x	x	1,00.10 ⁻³	0
C ₃ H ₆	2,40.10 ⁻⁵	0	x	x	x	x
C ₃ H ₈	2,30.10 ⁻⁵	0	x	x	x	x
C ₄ H ₂	x	x	x	x	1,50.10 ⁻²	2,00.10 ⁻³
C ₄ H ₄	x	x	x	x	3,00.10 ⁻³	0
C ₆ H ₆	x	x	x	x	5,00.10 ⁻⁴	0
HCl	1,73.10 ⁻²	1,60.10 ⁻²	2,20.10 ⁻²	2,20.10 ⁻²	1,80.10 ⁻¹	1,80.10 ⁻¹
CH ₃ Cl	1,50.10 ⁻⁴	0	1,20.10 ⁻⁴	0	1,30.10 ⁻³	0
CHCl ₃	trace	0	1,00.10 ⁻⁵	1,00.10 ⁻⁵	1,30.10 ⁻⁵	0
C ₂ H ₃ Cl	2,20.10 ⁻⁴	0	2,80.10 ⁻⁴	0	5,00.10 ⁻⁴	0
1,1-C ₂ H ₂ Cl ₂	trace	x	3,00.10 ⁻⁵	0	8,00.10 ⁻⁵	0
1,2-C ₂ H ₂ Cl ₂	trace	x	1,50.10 ⁻⁵	0	1,70.10 ⁻⁴	0
1,1,2,2-C ₂ H ₂ Cl ₄	x	x	x	x	3,50.10 ⁻⁵	0
C ₂ HCl ₃	trace	x	x	x	1,40.10 ⁻⁴	0
C ₂ Cl ₄	x	x	1,50.10 ⁻⁵	0	x	x
C ₆ H ₅ Cl	x	x	x	x	3,00.10 ⁻⁴	0
H	5,20.10 ⁻³	3,40.10 ⁻³	x	x	x	x
O	2,10.10 ⁻³	1,40.10 ⁻³	x	x	x	x
OH	4,00.10 ⁻³	4,00.10 ⁻³	x	x	x	x
Cl	3,50.10 ⁻³	2,40.10 ⁻³	x	x	x	x

Tableau IV-4: Comparaison de nos résultats expérimentaux avec les travaux de Senser et col. (1987) dans le cas d'une flamme pauvre et de Qun et Senkan (1990) dans le cas d'une flamme riche (x indique que l'espèce considérée n'a pas été détectée).

Les études de flammes de chlorohydrocarbures entreprises par les équipes américaines - en particulier les équipes de Senkan et Cundy - qui sont actuellement les références dans ce domaine n'ont concerné que l'analyse des composés moléculaires stables dans des flammes stabilisées à pression atmosphérique. L'originalité des recherches (pilotées par l'Association RECORD) entreprises à Orléans et à Lille sur le même type de flammes stabilisées à basse pression a permis d'étudier également les espèces réactives au moyen de techniques adaptées telles que le couplage faisceau moléculaire - spectrométrie de masse à Orléans (Bouhria, 1994) dans le cas des espèces telles que H, O, OH, Cl, CH₃, CH₂Cl, CHCl₂, etc..., la Résonance Paramagnétique Electronique et la Fluorescence Induite par Laser à Lille dans le cas des espèces H, O, OH et Cl.

Chapitre V
Comparaison
Expérience- Modélisation

CHAPITRE V**COMPARAISON EXPERIENCE - MODELISATION**

I. Modélisation de la flamme CH₄/O₂/N₂	125
1. Mécanisme de combustion du méthane	125
a. Comparaison des modèles proposés dans la littérature.	125
b. Choix du modèle cinétique	130
2. Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés	131
II. Modélisation de la flamme CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂	134
1. Elaboration du modèle cinétique	134
2. Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés	136

L'élaboration du modèle cinétique de dégradation thermique du dichlorométhane dans la flamme de prémélange $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ a consisté:

- d'une part, à mettre au point un modèle cinétique de combustion du méthane capable de décrire les phénomènes expérimentaux observés dans la flamme de référence et notamment le comportement des intermédiaires moléculaires aliphatiques, éthyléniques et acétyléniques

- d'autre part, à étendre ce mécanisme au cas du dichlorométhane afin de rendre compte de l'évolution des dérivés chlorés et organochlorés formés.

I. Modélisation de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$

1. Mécanisme de combustion du méthane

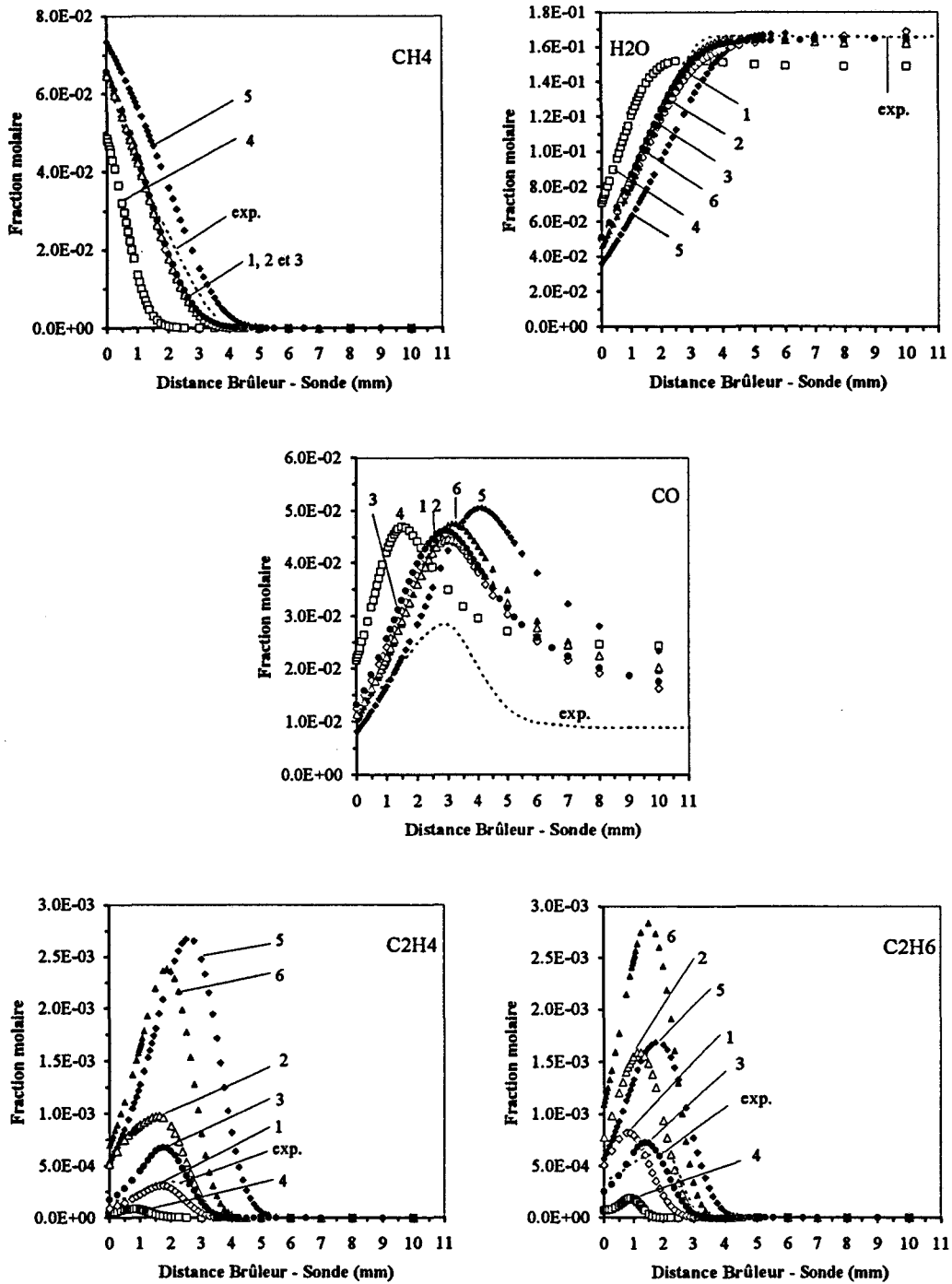
a. Comparaison des modèles proposés dans la littérature.

La combustion du méthane, bien qu'ayant fait l'objet de nombreuses études, n'est pas encore parfaitement précisée notamment en ce qui concerne le comportement des intermédiaires hydrocarbonés. Afin d'appréhender de façon systématique le comportement de ces composés dans les flammes nous avons d'abord utilisé et testé différents mécanismes récents (1986 - 1994) proposés dans la littérature et mis au point dans des conditions expérimentales différentes.

Sur la figure 45 sont comparés avec nos résultats expérimentaux les profils de fraction molaire calculés avec ces différents mécanismes.

- **Hennessy et col. (1986)** ont étudié la combustion du méthane, de l'éthane et de mélanges méthane/éthane dans des flammes basse pression. Les espèces stables et labiles ont été étudiées par couplage extraction par faisceau moléculaire - analyse par spectrométrie de masse. Un mécanisme basé sur un schéma cinétique de Warnatz et col. (1981) et mettant en jeu 23 espèces impliquées dans 67 réactions réversibles est proposé. La mise au point du mécanisme a été faite sur les intermédiaires réactifs CH_3 , CH_2 , C_2H_5 , ... et stables tels que CH_2O , C_2H_4 et C_2H_2 .

- **Puri et col. (1987)** ont étudié des flammes de diffusion à contre courant CH_4/Air et proposé un mécanisme comprenant 26 espèces chimiques et 78 réactions élémentaires.



---	Nos résultats expérimentaux.	4.	Fukutani et col. (1991)
1.	Hennessy et col. (1986)	5.	Cathonnet et col. (1994)
2.	Puri et col. (1987)	6.	Egolfopoulos et col. (1991)
3.	Senkan et col. (1988)		

Figure 45: Comparaison de nos résultats expérimentaux avec les profils de fraction molaire simulés en utilisant les différents mécanismes proposés dans la littérature pour décrire la combustion du méthane.

- **Senkan et col. (1988)** ont mis au point un mécanisme détaillé pour rendre compte à pression atmosphérique de la combustion d'un mélange riche $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ dans une flamme. Nous avons utilisé la partie du mécanisme relative à la combustion du méthane pour rendre compte de nos résultats expérimentaux: elle comprend 28 espèces impliquées dans 95 réactions réversibles.

- **Fukutani et col. (1991)** ont étudié récemment et exclusivement par simulation numérique la combustion du méthane. Le mécanisme chimique proposé (27 espèces, 82 réactions) a été mis au point en utilisant des données expérimentales sur les vitesses de flammes CH_4/Air de différentes richesses.

- Le mécanisme développé par **Egolfopoulos et col. (1991)** comprend 37 espèces chimiques et 173 réactions. Il a été validé par calcul de vitesses de flammes de mélanges $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Air}$ et CH_4/Air . Il a également été utilisé dans d'autres conditions expérimentales et comparé avec des résultats expérimentaux obtenus dans des flammes (Vandooren et Van Tiggelen, 1981; Pauwels et col., 1989), dans des réacteurs et tubes à choc.

- Très récemment, **Cathonnet et col. (1994)** ont développé, en relation avec Gaz de France, un mécanisme très détaillé (61 espèces, 440 réactions). Des résultats expérimentaux obtenus, en réacteur parfaitement agité ($850 \text{ K} < T < 1250 \text{ K}$; $1 \text{ bar} < P < 10 \text{ bar}$; $0,1 < \Phi < 1,5$), sur l'oxydation des constituants majoritaires du gaz naturel et des intermédiaires d'oxydation principaux (hydrocarbures en C_2 et C_3) ont été comparés avec la modélisation.

Chacun de ces mécanismes se distingue des autres par des sous-mécanismes plus ou moins détaillés pour décrire l'évolution des intermédiaires hydrocarbonés et par le choix des constantes de vitesse.

La comparaison des différents profils de fraction molaire simulés obtenus à partir de ces mécanismes fait apparaître des désaccords importants notamment en ce qui concerne leur cinétique globale (décalage des profils) et l'évolution des espèces y compris les espèces les plus connues telles que CH_4 , H_2O , CO ou CO_2 (figure 45). Les différences les plus importantes sont obtenues dans le cas des espèces intermédiaires C_2H_4 et C_2H_6 pour lesquelles on observe une dispersion des fractions molaires maximales calculées d'environ un facteur 10 entre les différents modèles proposés.

De plus parmi les modèles testés, seul le modèle de Cathonnet fait intervenir des espèces hydrocarbonées en C3. Il a été mis au point tout particulièrement pour reproduire l'évolution des hydrocarbures intermédiaires en C2 et C3. Sur la figure 46, on constate que l'accord avec nos profils expérimentaux est satisfaisant pour C_3H_8 , par contre s'il reproduit bien l'évolution de C_3H_6 , il surestime fortement les quantités de propène formé par rapport à nos résultats expérimentaux (facteur 13 environ)

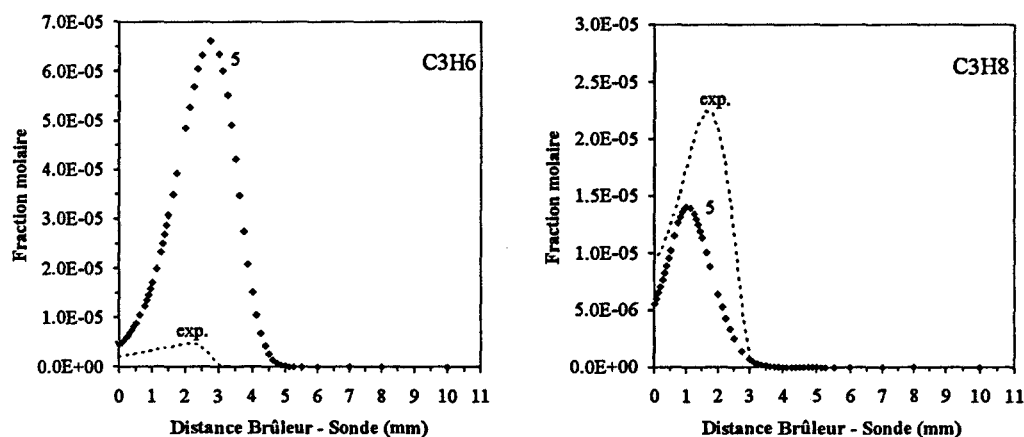
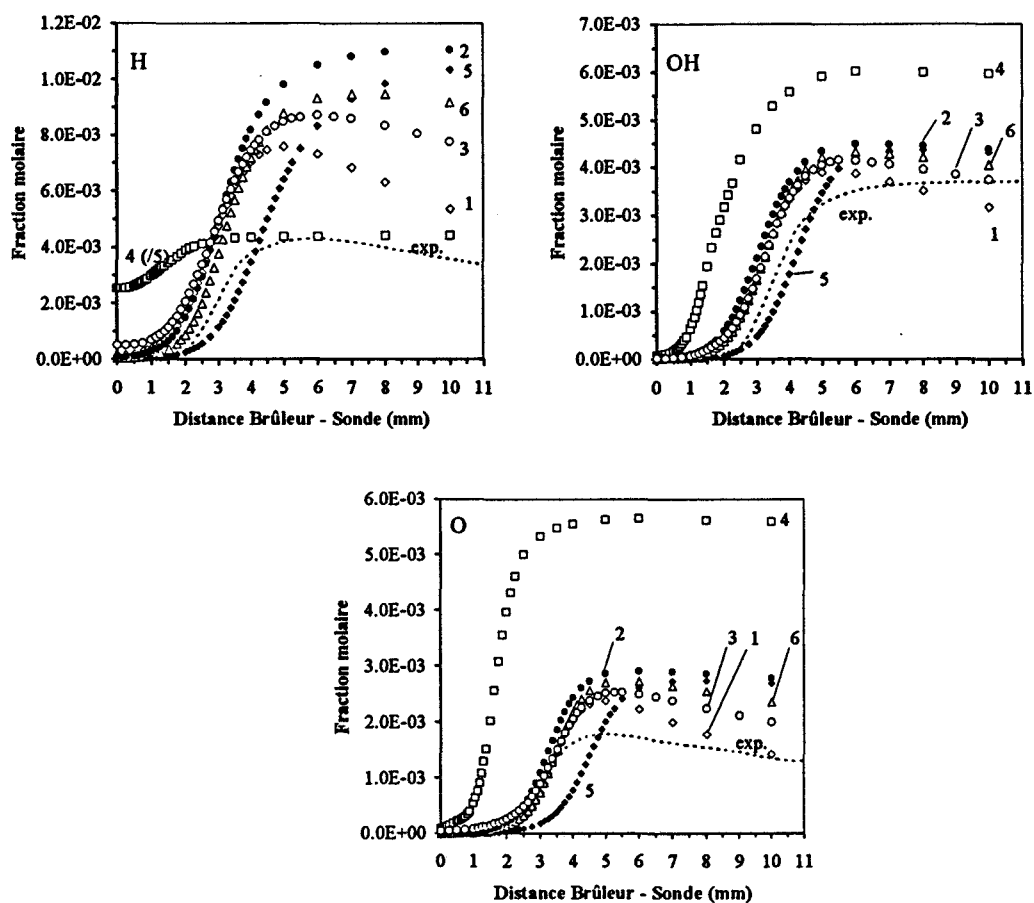


Figure 46: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux de C_3H_6 et C_3H_8 avec ceux issus du modèle de Cathonnet et col. (1994).

Si l'évolution des espèces réactives telles que H, O et OH est bien reproduite dans le front de flamme, des différences importantes apparaissent dans les gaz brûlés (jusqu'à un facteur 3 dans le cas de H et O) (figure 47). On constate également que le modèle de Fukutani et col. (1991) ne reproduit pas du tout le comportement de l'atome d'hydrogène et de manière générale les quantités de O et OH formées.

Il faut aussi noter que les différences observées entre les mécanismes testés ne sont pas dues uniquement à l'importance des réactions chimiques mises en jeu dans les sous-mécanismes notamment en ce qui concerne les intermédiaires en C2 et C3. Elles s'expliquent également par les paramètres cinétiques qui sont choisis et qui dans certains cas (constantes de vitesses mal connues ou estimées) peuvent conduire à des différences importantes.

Finalement, bien que le méthane ait fait l'objet d'un nombre d'études important, de nombreuses divergences existent encore à l'heure actuelle sur le mécanisme chimique qui décrit sa combustion.



---	Nos résultats expérimentaux.	4.	Fukutani et col. (1991)
1.	Hennessy et col. (1986)	5.	Cathonnet et col. (1994)
2.	Puri et col. (1987)	6.	Egolfopoulos et col. (1991)
3.	Senkan et col. (1988)		

Figure 47: Comparaison de nos résultats expérimentaux avec les profils de fraction molaire simulés en utilisant les différents mécanismes proposés dans la littérature pour décrire la combustion du méthane.

b. Choix du modèle cinétique

Le schéma cinétique du **modèle proposé** pour décrire la flamme de méthane est représenté sur la figure 48. Il ne comporte que les étapes principales mettant en jeu les espèces carbonées.

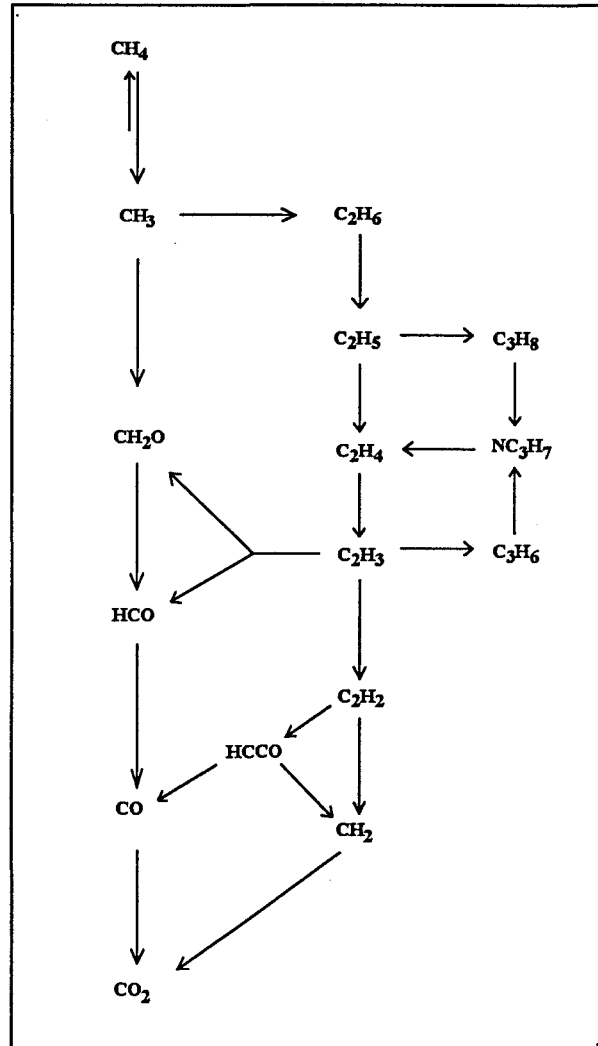


Figure 48: Schéma cinétique du modèle chimique relatif à la combustion du méthane

Les réactions de transfert d'un atome d'hydrogène par attaque des radicaux H, O et OH sont les voies principales de consommation du méthane et conduisent à la formation du radical méthyle. La voie principale de consommation des radicaux méthyle

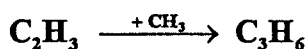
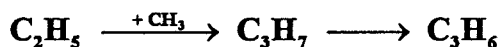


conduit à la formation du dioxyde de carbone.

La recombinaison des radicaux méthyle permet d'expliquer la voie secondaire de formation des hydrocarbures en C2



La cinétique responsable de l'évolution des hydrocarbures en C3



met également en évidence le rôle important joué par le radical méthyle dans ce mécanisme.

Le modèle proposé comprend **28 espèces chimiques impliquées dans 76 réactions implicitement réversibles** (Tableau V.1.). Il est basé sur les schémas proposés par Senkan et col. (1988) et par Cathonnet et col. (1994). Certaines constantes de vitesse ont été ajustées et mises à jour en tenant compte de leur domaine d'incertitude et des compilations récentes de la littérature (NIST, 1992).

2. Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés

Sur les figures 49 et 50 les prédictions du modèle proposé sont comparées avec nos résultats expérimentaux. En général on observe un bon accord entre l'expérience et le modèle notamment en ce qui concerne les intermédiaires hydrocarbonés C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 et C_3H_6 (Tableau V.2). Le désaccord le plus important est obtenu dans le cas de H_2 et de H (facteur 2). Ces différences ont des causes liées à la fois à la méthode expérimentale (peu de sensibilité pour la mesure de H_2 par chromatographie en phase gazeuse avec l'Hélium utilisé comme gaz vecteur; destruction aux parois dans le cas de H) et au modèle lui même. Les incertitudes liées aux données cinétiques du modèle chimique peuvent être responsables des désaccords observés: la plupart des réactions impliquées dans le mécanisme ont un facteur d'incertitude voisin de 3 et même 4 ou 5 pour les réactions importantes du radical formyle HCO par exemple. De plus certaines constantes de vitesse n'ont pu être mesurées expérimentalement.

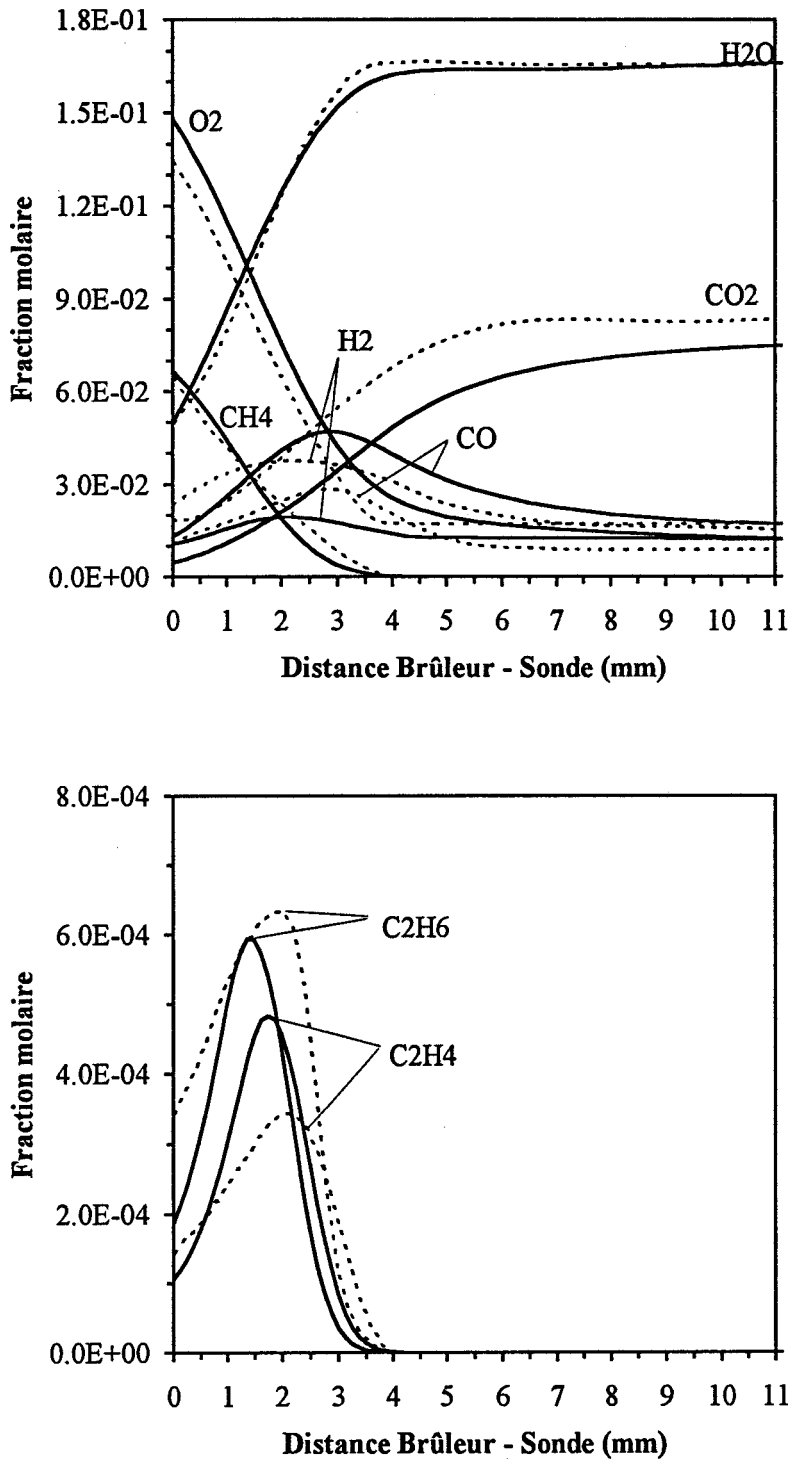
Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P=80$ Torr; $\Phi=1,016$)

Figure 49: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) des espèces CH_4 , O_2 , CO_2 , CO , H_2O , H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 obtenus dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,016$).

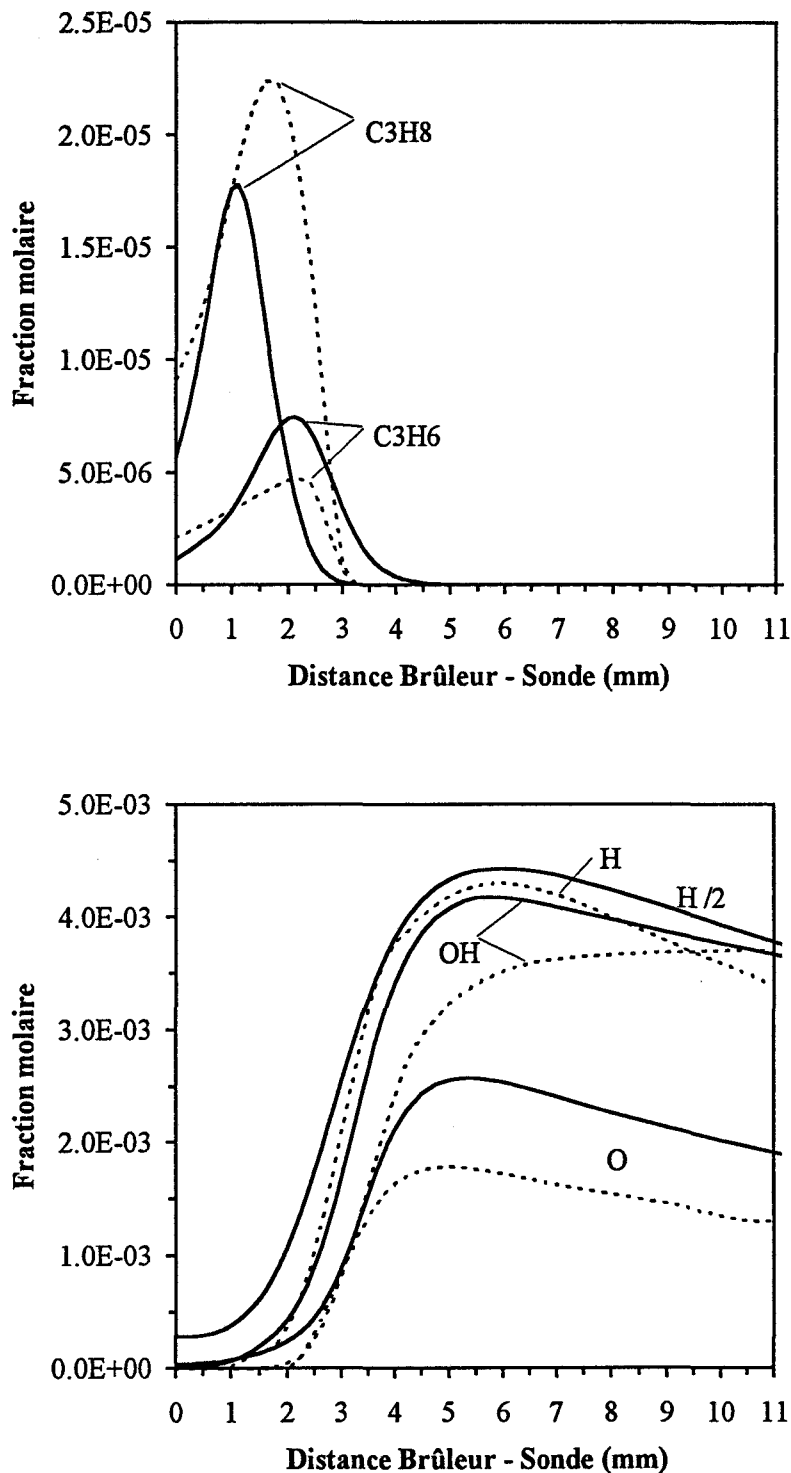
Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P=80$ Torr; $\Phi=1,016$)

Figure 50: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) des espèces C_3H_6 , C_3H_8 , H , O et OH obtenus dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,016$).

Espèce	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	H	O	OH
Expérience	-	6,34.10 ⁻⁴	7,73.10 ⁻⁶	2,24.10 ⁻⁵	3,39.10 ⁻³	1,30.10 ⁻³	3,70.10 ⁻³
Modèle	2,51.10 ⁻⁴	5,95.10 ⁻⁴	7,49.10 ⁻⁶	1,78.10 ⁻⁵	6,22.10 ⁻³	1,46.10 ⁻³	3,22.10 ⁻³

Tableau V.2: Comparaison des fractions molaires maximales (intermédiaires) et à l'équilibre (H, O, OH) expérimentales et calculées dans le cas de la flamme CH₄/O₂/N₂ (P = 80 Torr; Φ = 1,016).

D'autre part le modèle mathématique utilisé dans PREMIX ne prévoit pas les réactions catalytiques de l'atome d'hydrogène H susceptibles de se produire à la surface du brûleur ; ainsi on constate qu'à la surface du brûleur le modèle prévoit déjà une quantité importante de H alors qu'expérimentalement on n'en détecte qu'à partir de 1 mm du brûleur.

II. Modélisation de la flamme CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂

1. Elaboration du modèle cinétique.

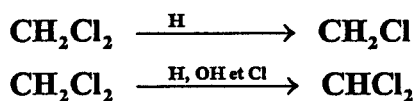
L'étude bibliographique a montré que peu d'études comparatives expérience-modélisation ont été faites à l'heure actuelle sur le dichlorométhane dans nos conditions expérimentales. En particulier rien n'a encore été publié sur la détection et la mesure quantitative d'atomes et de radicaux tels que H, O, OH et Cl dans des flammes contenant des composés organochlorés.

Dans le cas des composés organochlorés, les difficultés liées au développement des modèles cinétiques sont dues à la méconnaissance de nombreuses données à la fois cinétiques, thermodynamiques et de transport. La mise au point de ces modèles a donc nécessité le calcul ou l'estimation d'un grand nombre de données et a conduit au développement de codes de calcul tels que THERM (Ritter et Bozzelli, 1991) et CHEMACT (Ritter et col., 1990) en ce qui concerne les données thermodynamiques et les paramètres cinétiques de certaines réactions.

Les premiers modèles de flammes de chlorohydrocarbure ont été mis au point dans le cas de mélanges CH₃Cl/CH₄/Air par Senkan et col. (1988) et par Lee et col. (1993). Afin de valider, dans d'autres conditions et notamment dans les flammes à des températures plus élevées, un mécanisme initialement proposé pour décrire la décomposition thermique du

Au modèle cinétique du méthane, nous avons ajouté **13 espèces chlorées mises en jeu dans 48 réactions implicitement réversibles** (Tableau V.1). Notre modèle est basé sur les mécanismes chimiques plus complexes développés par Qun et Senkan (1990) et par Ho, Barat et Bozzelli (1992).

La consommation de CH_2Cl_2 a lieu principalement par attaque radicalaire



Les réactions des radicaux organochlorés formés, du type



conduisent à la formation d'espèces organochlorées plus lourdes telles que $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 .

Les réactions de chloration $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}$ et d'hydrogénation $\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6} \text{CH}_3\text{Cl} + (\text{H}, \text{C}_2\text{H}_3, \text{C}_2\text{H}_5)$ permettent d'expliquer l'évolution de CH_3Cl .

La difficulté principale de la modélisation de l'effet du dichlorométhane sur la flamme de méthane est liée au manque de données cinétiques concernant les réactions mettant en jeu des dérivés organochlorés tels que $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 ,... et pour lesquelles un grand nombre de constantes de vitesse doivent être estimées ou identifiées à celles existantes pour d'autres réactions du même type.

2. Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés

Sur les figures 52 à 54 sont comparés les profils de fraction molaire expérimentaux et simulés des espèces CH_4 , O_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , H , O , OH , CH_2Cl_2 , HCl , Cl , CH_3Cl et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Un accord très satisfaisant est obtenu notamment dans le cas des atomes H , O , et Cl et du radical OH (tableau V.3). Les prévisions du modèle sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux notamment en ce qui concerne l'influence du dichlorométhane sur la chimie du méthane.

Espèce	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	H	O	OH
Expérience	5,28.10 ⁻⁴	3,34.10 ⁻⁴	2,35.10 ⁻⁵	2,32.10 ⁻⁵	3,40.10 ⁻³	1,34.10 ⁻³	4,00.10 ⁻³
Modèle	1,00.10 ⁻³	2,33.10 ⁻⁴	2,10.10 ⁻⁵	1,81.10 ⁻⁵	4,05.10 ⁻³	1,00.10 ⁻³	2,83.10 ⁻³

Espèce	HCl	CH ₃ Cl	C ₂ H ₃ Cl	Cl
Expérience	1,40.10 ⁻²	1,50.10 ⁻⁴	2,15.10 ⁻⁴	2,40.10 ⁻³
Modèle	1,35.10 ⁻²	3,38.10 ⁻⁶	2,42.10 ⁻⁶	4,46.10 ⁻³

Tableau V.3: Comparaison des fractions molaires maximales (intermédiaires) et à l'équilibre (H, O, OH, Cl, HCl) expérimentales et calculées dans le cas de la flamme CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂ (P = 80 Torr, Φ = 1,017; Cl/H = 4,91.10⁻²).

Expérimentalement et dans le cas du modèle, on constate lors de l'introduction du dichlorométhane à la flamme de méthane:

- Que les espèces majoritaires stables et les radicaux H, O et OH sont peu affectés.
- Une augmentation très importante des concentrations des espèces intermédiaires en C2 et C3 telles que C₂H₄, C₃H₆ et C₂H₂
- En ce qui concerne les composés chlorés, le modèle reproduit bien la formation du chlorure d'hydrogène HCl et du chlore atomique Cl (quantitativement) et celle des espèces intermédiaires organochlorées telles que le chlorure de méthyle CH₃Cl et le chlorure de vinyle C₂H₃Cl (qualitativement). Le modèle prévoit d'autre part des quantités négligeables de dichlore (fraction molaire inférieure à 10⁻⁸).
- Un désaccord important au niveau des concentrations maximales de CH₃Cl (facteur 45) et de C₂H₃Cl (facteur 90) est obtenu entre l'expérience et la modélisation. Dans le sous-mécanisme relatif à la chimie des espèces organochlorées peu de constantes de vitesse sont connues et/ou ont été déterminées expérimentalement. La plupart d'entre-elles ont du être calculées (Ho et col., 1992). Des analyses de sensibilité sont actuellement en cours pour tenter d'expliquer ce désaccord.

Flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P=80$ Torr; $\Phi=1,017$; $\text{Cl}/\text{H}=4,91 \cdot 10^{-2}$)

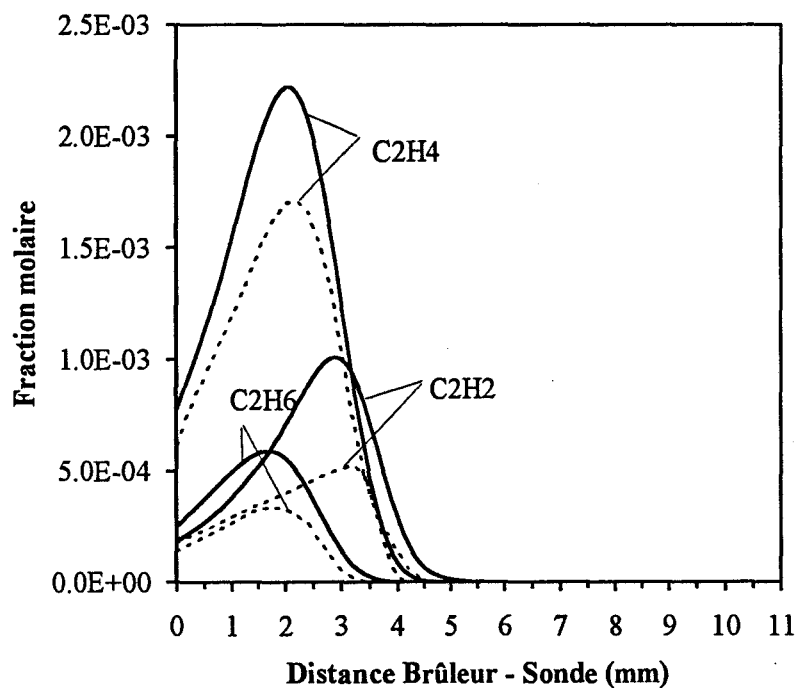
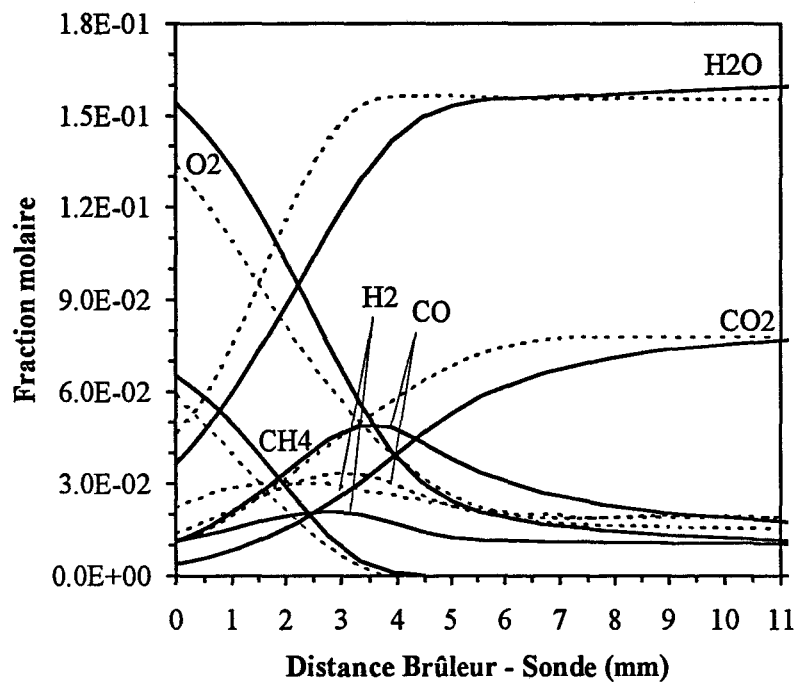


Figure 52: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) de CH_4 , O_2 , CO_2 , CO , H_2O , H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,017$; $\text{Cl}/\text{H} = 4,91 \cdot 10^{-2}$).

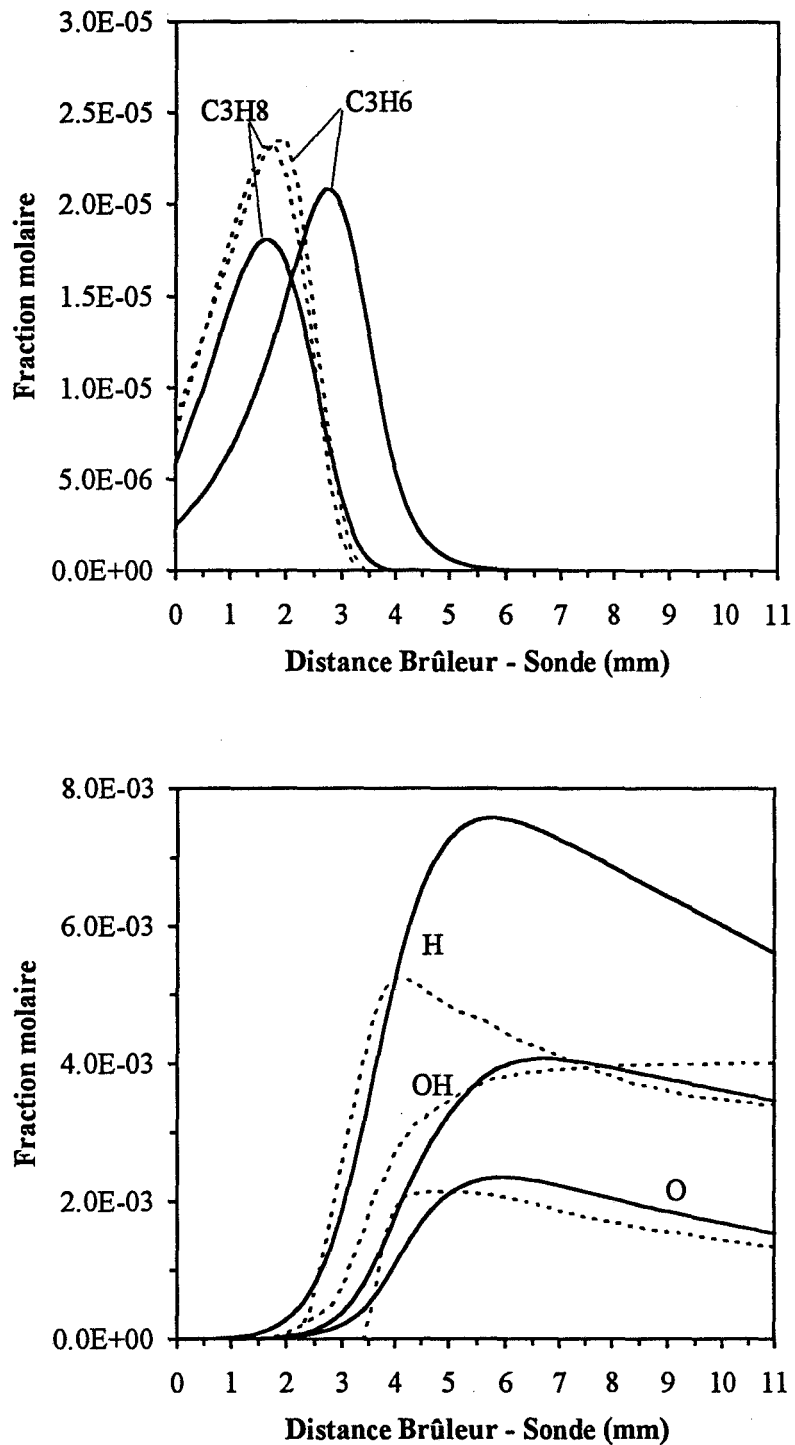
Flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P=80$ Torr; $\Phi=1,017$; $\text{Cl}/\text{H}=4,91 \cdot 10^{-2}$)

Figure 53: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) de C_3H_6 , C_3H_8 , H, O et OH dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,017$; $\text{Cl}/\text{H} = 4,91 \cdot 10^{-2}$).

Flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P=80$ Torr; $\Phi=1,017$; $\text{Cl}/\text{H}=4,91 \cdot 10^{-2}$)

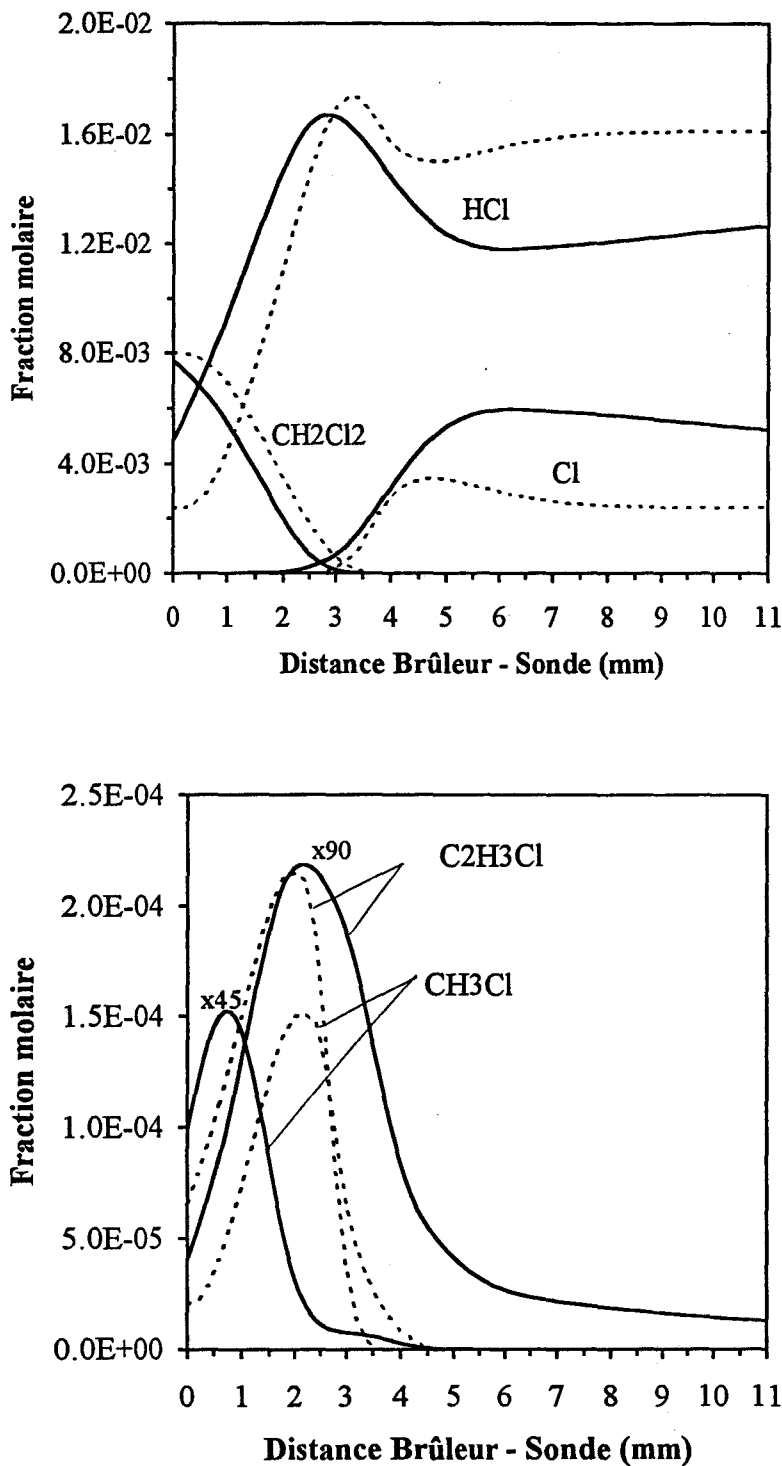


Figure 54: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) de CH_2Cl_2 , HCl , Cl , CH_3Cl et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,017$; $\text{Cl}/\text{H} = 4,91 \cdot 10^{-2}$).

Mécanisme chimique détaillé proposé pour décrire l'influence du dichlorométhane sur la combustion du méthane dans une flamme.

(43 espèces, dont 13 chlorées, 124 réactions réversibles)

Espèces.

1. CH ₄	2. O ₂	3. N ₂	4. CO ₂	5. H ₂ O
6. CO	7. H ₂	8. C ₂ H ₂	9. C ₂ H ₄	10. C ₂ H ₆
11. C ₃ H ₆	12. C ₃ H ₈	13. H	14. O	15. OH
16. HO ₂	17. H ₂ O ₂	18. HCO	19. HCCO	20. CH ₂ O
21. CH ₃ O	22. CH ₂ CO	23. CH	24. CH ₂	25. CH ₃
26. C ₂ H ₃	27. C ₂ H ₅	28. C ₃ H ₅	29. NC ₃ H ₇	30. ¹ CH ₂
31. CH ₂ Cl ₂	32. HCl	33. Cl	34. CH ₃ Cl	35. C ₂ H ₃ Cl
36. CH ₂ Cl	37. CHCl ₂	38. C ₂ HCl ₃	39. CH ₂ CCl ₂	40. CHClCHCl
41. HOCl	42. Cl ₂	43. ClO		

$$M = N_2$$

Liste des réactions.

Constantes de vitesse directes exprimées sous la forme $k = AT^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$.
(mol., cm³, K, cal.)

Les constantes de vitesse inverses sont calculées à partir de la constante d'équilibre.

Sous-mécanisme relatif à la combustion du méthane.

n°	Réactions				A	n	Ea	Réf.	
1.	O ₂	+H	=OH	+O	1.20E+17	-0.91	16504.0	a.	
2.	O ₂	+H	+M	=HO ₂	+M	7.00E+17	-0.8	0.0	a.
3.	H ₂	+O	=OH	+H	1.50E+07	2.0	7547.0	a.	
4.	H ₂	+OH	=H ₂ O	+H	1.00E+08	1.6	3296.0	a.	
5.	H ₂ O	+O	=OH	+OH	1.50E+10	1.14	17244.0	a.	
6.	H	+OH	+M	=H ₂ O	+M	1.41E+23	-2.0	0.0	a.
7.	O	+H	+M	=OH	+M	3.00E+19	-1.0	0.0	a.
8.	O	+OH	+M	=HO ₂	+M	1.00E+17	0.0	0.0	a.

9.	HO ₂	+H	=OH	+OH		1.50E+14	0.0	1003.0	a.
10.	HO ₂	+H	=H ₂	+O ₂		2.50E+13	0.0	693.0	a.
11.	CO	+OH	=CO ₂	+H		4.40E+06	1.5	-740.0	a.
12.	HCO	+M	=CO	+H	+M	7.10E+14	0.0	16802.0	a.
13.	HCO	+H	=CO	+H ₂		2.00E+14	0.0	0.0	a.
14.	HCO	+O	=CO	+OH		3.00E+13	0.0	0.0	a.
15.	HCO	+OH	=CO	+H ₂ O		5.00E+13	0.0	0.0	a.
16.	HCO	+O ₂	=CO	+HO ₂		3.00E+12	0.0	0.0	a.
17.	CH ₂ O	+H	=HCO	+H ₂		2.50E+09	1.27	11000.0	a.
18.	CH ₂ O	+O	=HCO	+OH		1.70E+06	2.32	6200.0	a.
19.	CH ₂ O	+OH	=HCO	+H ₂ O		6.90E+04	2.65	-8000.0	a.
20.	HCCO	+H	=CH ₂	+CO		1.50E+14	0.0	0.0	a.
21.	HCCO	+O	=CO	+CO	+H	1.00E+14	0.0	0.0	a.
22.	CH ₂ CO	+H	=CH ₃	+CO		2.00E+13	0.0	0.0	a.
23.	CH ₂ CO	+H	=HCCO	+H ₂		3.00E+13	0.0	1434.0	a.
24.	CH ₂	+O ₂	=CO ₂	+H	+H	1.30E+13	0.0	0.0	a.
25.	CH ₂	+O ₂	=CH ₂ O	+O		5.00E+13	0.0	9000.0	a.
26.	CH ₂	+O ₂	=HCO	+OH		1.00E+14	0.0	3700.0	a.
27.	CH ₂	+H	=CH	+H ₂		8.40E+09	1.5	334.9	b.
28.	CH ₃	+O	=CH ₂ O	+H		8.43E+13	0.0	0.0	a.
29.	CH ₃	+CH ₃	=C ₂ H ₄	+H ₂		1.00E+16	0.0	31792.0	a.
30.	CH ₃	+OH	=CH ₂ O	+H ₂		4.00E+12	0.0	0.0	a.
31.	CH ₄	+O ₂	=CH ₃	+HO ₂		7.94E+13	0.0	18000.0	a.
32.	CH ₄	+H	=H ₂	+CH ₃		5.50E+07	1.97	11207.0	a.
33.	CH ₄	+O	=OH	+CH ₃		1.20E+07	2.1	7624.0	a.
34.	CH ₄	+OH	=H ₂ O	+CH ₃		1.60E+06	2.1	2462.0	a.
35.	CH ₄		=CH ₃	+H		1.00E+33	-5.9	105150.0	a.
36.	CH ₄	+CH	=C ₂ H ₄	+H		3.00E+13	0.0	-406.7	b.
37.	C ₂ H ₂	+O	=CH ₂	+CO		4.10E+08	1.5	1697.0	a.
38.	C ₂ H ₂	+O	=HCCO	+H		4.00E+14	0.0	10660.0	a.
39.	C ₂ H ₂	+OH	=CH ₂ CO	+H		3.00E+12	0.0	1100.0	a.
40.	C ₂ H ₃		=C ₂ H ₂	+H		9.30E+22	-3.7	37255.0	a.
41.	C ₂ H ₃	+H	=H ₂	+C ₂ H ₂		1.00E+13	0.0	0.0	a.
42.	C ₂ H ₃	+O	=CH ₂ CO	+H		9.64E+13	0.0	0.0	a.
43.	C ₂ H ₃	+O ₂	=CH ₂ O	+HCO		5.42E+12	0.0	0.0	a.
44.	C ₂ H ₃	+O ₂	=C ₂ H ₂	+HO ₂		1.60E+13	0.0	10400.0	a.
45.	C ₂ H ₃	+CH ₃	=C ₃ H ₆			2.00E+09	1.0	0.0	a.
46.	C ₂ H ₄	+H	=C ₂ H ₃	+H ₂		7.00E+14	0.0	14500.0	a.

47.	C ₂ H ₄	+OH	=C ₂ H ₃	+H ₂ O	3.00E+13	0.0	3012.0	a.
48.	C ₂ H ₄	+OH	=CH ₃	+CH ₂ O	1.30E+12	0.0	-765.0	a.
49.	C ₂ H ₄	+O	=CH ₃	+HCO	1.60E+09	1.2	741.0	a.
50.	C ₂ H ₅		=C ₂ H ₄	+H	7.00E+25	-4.1	42984.0	a.
51.	CH ₃	+CH ₃	=C ₂ H ₅	+H	7.80E+11	0.0	13039.0	a.
52.	C ₂ H ₅	+H	=C ₂ H ₄	+H ₂	1.90E+12	0.0	0.0	a.
53.	C ₂ H ₅	+CH ₃	=C ₃ H ₈		7.00E+12	0.0	0.0	a.
54.	C ₂ H ₅	+O ₂	=HO ₂	+C ₂ H ₄	2.00E+12	0.0	5000.0	a.
55.	C ₂ H ₆		=CH ₃	+CH ₃	2.00E+32	-5.0	92225.0	a.
56.	C ₂ H ₆	+H	=H ₂	+C ₂ H ₅	5.40E+02	3.5	5210.0	a.
57.	C ₂ H ₆	+O	=OH	+C ₂ H ₅	3.00E+07	2.0	5115.0	a.
58.	C ₂ H ₆	+OH	=H ₂ O	+C ₂ H ₅	6.30E+06	2.0	645.0	a.
59.	C ₂ H ₆	+CH ₃	=C ₂ H ₅	+CH ₄	5.50E-01	4.0	8294.0	a.
60.	C ₂ H ₆	+CH	=H	+C ₃ H ₆	1.10E+14	0.0	-263.1	a.
61.	C ₃ H ₆	+OH	=C ₃ H ₅	+H ₂ O	4.99E+12	0.0	3060.0	b.
62.	C ₃ H ₆	+O	=C ₂ H ₅	+HCO	6.83E+06	1.57	-628.0	b.
63.	C ₃ H ₆	+H	=C ₃ H ₅	+H ₂	3.25E+11	0.0	4450.0	b.
64.	C ₃ H ₈	+OH	=NC ₃ H ₇	+H ₂ O	3.16E+07	1.8	934.0	b.
65.	C ₃ H ₈	+O	=NC ₃ H ₇	+OH	3.72E+06	2.4	5510.0	b.
66.	C ₃ H ₈	+H	=NC ₃ H ₇	+H ₂	1.34E+06	2.54	6760.0	b.
67.	NC ₃ H ₇		=C ₂ H ₄	+CH ₃	1.26E+13	0.0	30400.0	b.
68.	NC ₃ H ₇	+O ₂	=C ₃ H ₆	+HO ₂	9.04E+10	0.0	0.0	c.
69.	NC ₃ H ₇		=C ₃ H ₆	+H	1.00E+13	0.0	37330.0	d.
70.	C ₂ H ₂	+OH	=CH ₃	+CO	1.10E+14	0.0	13700.0	e.
71.	C ₂ H ₄	+O	=C ₂ H ₃	+OH	1.51E+07	1.91	3740.0	f.
72.	¹ CH ₂	+O ₂	=CO	+H ₂ O	2.41E+11	0.0	0.0	g
73.	¹ CH ₂	+H ₂	=CH ₄		3.82E+25	-4.47	3770.0	g
74.	¹ CH ₂	+H ₂	=CH ₃	+H	1.27E+14	-0.08	130.0	g
75.	¹ CH ₂	+CH ₄	=C ₂ H ₆		5.78E+46	-10.31	12830.0	g
76.	¹ CH ₂	+CH ₄	=CH ₃	+CH ₃	3.45E+22	-2.4	7460.0	g

¹CH₂ radical méthylène singlet

Sous-mécanisme relatif à la combustion du dichlorométhane.

77.	CH ₂ Cl ₂	=CH ₂ Cl	+Cl	1.02E+16	0.07	6800.0	h
78.	CH ₂ Cl ₂	+H	=CH ₂ Cl +HCl	7.00E+13	0.0	7270.0	h
79.	CH ₂ Cl ₂	+Cl	=CHCl ₂ +HCl	2.51E+13	0.0	3100.0	h
80.	CH ₂ Cl ₂	+CH ₃	=CH ₄ +CHCl ₂	6.76E+10	0.0	7200.0	h
81.	CH ₂ Cl ₂	+CH ₃	=CH ₃ Cl +CH ₂ Cl	1.40E+11	0.0	4900.0	h
82.	CH ₂ Cl ₂	+OH	=CHCl ₂ +H ₂ O	2.83E+12	0.0	2090.0	h
83.	CH ₂ Cl ₂	+O	=CHCl ₂ +OH	6.00E+12	0.0	5760.0	h
84.	CH ₃ Cl		=CH ₃ +Cl	3.42E+32	-5.93	99365.0	a
85.	CH ₃ Cl	+H	=CH ₃ +HCl	6.62E+13	0.0	7620.0	h
86.	CH ₂ Cl	+H ₂	=CH ₃ Cl +H	3.20E+12	0.0	13060.0	h
87.	CH ₂ Cl	+O ₂	=CH ₂ O +ClO	1.91E+15	-1.27	3810.0	h
88.	CH ₂ Cl	+O	=CH ₂ O +Cl	5.59E+13	-0.13	710.0	h
89.	CH ₂ Cl	+OH	=CH ₂ O +HCl	1.24E+22	-2.72	3860.0	h
90.	CH ₂ Cl	+OH	=CH ₃ O +Cl	2.00E+12	0.29	3270.0	h
91.	CH ₂ Cl	+CH ₂ O	=CH ₃ Cl +HCO	3.56E+11	0.0	6200.0	a
92.	CH ₂ Cl	+CH ₂ Cl	=C ₂ H ₃ Cl +HCl	1.88E+35	-6.73	13160.0	a
93.	CH ₂ Cl	+CHCl ₂	=CHClCHCl +HCl	9.31E+38	-7.78	14860.0	h
94.	CH ₂ Cl	+CH ₃	=C ₂ H ₄ +HCl	3.50E+29	-4.49	9180.0	h
95.	CH ₂ Cl	+CH ₃	=C ₂ H ₅ +Cl	9.27E+19	-2.07	10130.0	h
96.	CH ₂ Cl	+H	=CH ₃ Cl	3.15E+27	-4.91	4050.0	h
97.	CH ₂ Cl	+H	=CH ₃ +Cl	6.95E+15	-0.57	810.0	h
98.	CHCl ₂	+CH ₃	=C ₂ H ₃ Cl +HCl	1.35E+30	-4.96	11550.0	h
99.	CHCl ₂	+H	=CH ₂ Cl ₂	4.81E+26	-4.82	3810.0	h
100.	CHCl ₂	+H	=CH ₂ Cl +Cl	1.25E+24	-0.03	570.0	h
101.	CHCl ₂	+H ₂	=CH ₂ Cl ₂ +H	4.30E+12	0.0	15300.0	h
102.	C ₂ H ₃ Cl	+H	=C ₂ H ₄ +Cl	1.55E+13	-0.02	5840.0	h
103.	C ₂ HCl ₃	+H	=CH ₂ CCl ₂ +Cl	1.45E+13	-0.01	5830.0	h
104.	C ₂ HCl ₃	+H	=CHClCHCl +Cl	7.37E+12	-0.01	9220.0	h
105.	CHClCHCl	+H	=C ₂ H ₃ Cl +Cl	3.44E+13	0.03	5890.0	h
106.	C ₂ H ₃ Cl		=C ₂ H ₂ +HCl	3.16E+13	0.0	69000.0	h
107.	C ₂ H ₃ Cl		=C ₂ H ₃ +Cl	3.98E+15	0.0	87000.0	h
108.	C ₂ H ₆	+Cl	=C ₂ H ₅ +HCl	4.63E+13	0.0	180.0	h
109.	C ₂ H ₄	+Cl	=C ₂ H ₃ +HCl	1.00E+14	0.0	7000.0	h
110.	CH ₄	+Cl	=CH ₃ +HCl	3.09E+13	0.0	3600.0	h
111.	CH ₃	+ClO	=CH ₂ O +HCl	3.47E+18	-1.80	2070.0	h
112.	CH ₃	+ClO	=CH ₃ O +Cl	3.33E+11	0.46	30.0	h

113. O	+HCl		=OH	+Cl	5.24E+12	0.0	6400.0	h
114. OH	+HCl		=Cl	+H ₂ O	2.45E+12	0.0	1100.0	h
115. Cl	+Cl	+M	=Cl ₂	+M	2.34E+14	0.0	-1800.0	h
116. H	+Cl	+M	=HCl	+M	1.00E+17	0.0	0.0	h
117. H	+HCl		=Cl	+H ₂	2.30E+13	0.0	3500.0	h
118. H	+Cl ₂		=HCl	+Cl	8.51E+13	0.0	1000.0	h
119. Cl	+HO ₂		=HCl	+O ₂	1.08E+13	0.0	100.0	h
120. Cl	+HO ₂		=ClO	+OH	2.42E+13	0.0	2300.0	h
121. HOCl	+OH		=ClO	+H ₂ O	1.81E+12	0.0	990.0	h
122. HOCl	+H		=HCl	+OH	9.55E+13	0.0	7620.0	h
123. HOCl	+Cl		=HCl	+ClO	7.28E+12	0.0	100.0	h
124. HOCl			=Cl	+OH	2.85E+15	0.0	54200.0	h

Références:

- | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| a. Karra et col. (1988) | b. Cathonnet et col. (1994) |
| c. Tsang (1988) | d. Warnatz (1984) |
| e. Vandooren et Van Tiggelen (1977) | f. Mahmud et col. (1987) |
| g. Ho et Bozzelli (1992) | h. Ho et col. (1992) |

Tableau V.1: Mécanisme chimique détaillé proposé pour décrire l'influence du dichlorométhane sur la combustion du méthane dans une flamme.

Chapitre VI

*Analyse des chemins
réactionnels*

CHAPITRE VI**ANALYSE DES CHEMINS REACTIONNELS**

I. Consommation du méthane	153
II. Formation des intermédiaires à deux atomes de carbone	155
1. Rôle du radical méthyle CH_3	155
2. Réactions de l'éthane C_2H_6	157
3. Réactions de l'éthylène C_2H_4	159
4. Réactions de l'acétylène C_2H_2	161
III. Formation des intermédiaires à trois atomes de carbone	163
1. Réactions du propane C_3H_8	163
2. Réactions du propène C_3H_6	165
IV. Chemins réactionnels spécifiques aux composés chlorés	167
1. Réactions du dichlorométhane CH_2Cl_2	167
2. Réactions du monochlorométhane CH_3Cl	169
3. Réactions du chlorure de vinyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	170
4. Réactions du chlorure d'hydrogène HCl	173
V. Chemins réactionnels spécifiques aux espèces réactives H, O, OH et Cl	174
1. Réactions des espèces H, O et OH	174
2. Réactions de l'atome de Chlore Cl	178

Les vitesses des différentes réactions élémentaires varient à travers la flamme; il est intéressant de préciser leur rôle dans les différentes zones réactionnelles. Les réactions élémentaires, pour lesquelles la contribution à la vitesse globale d'évolution d'une espèce est la plus importante, constituent alors le chemin réactionnel principal de formation et/ou de disparition de l'espèce envisagée.

L'analyse des chemins réactionnels principaux consiste, dès lors que le mécanisme postulé représente de façon satisfaisante les résultats expérimentaux, à calculer les vitesses des différentes réactions chimiques (V_r) et à étudier leur influence sur la formation et/ou la disparition d'une espèce chimique donnée.

L'analyse qui suit fait référence aux schémas VI.1 et VI.2 ainsi qu'aux numéros des réactions du mécanisme détaillé décrit dans le tableau V.1.

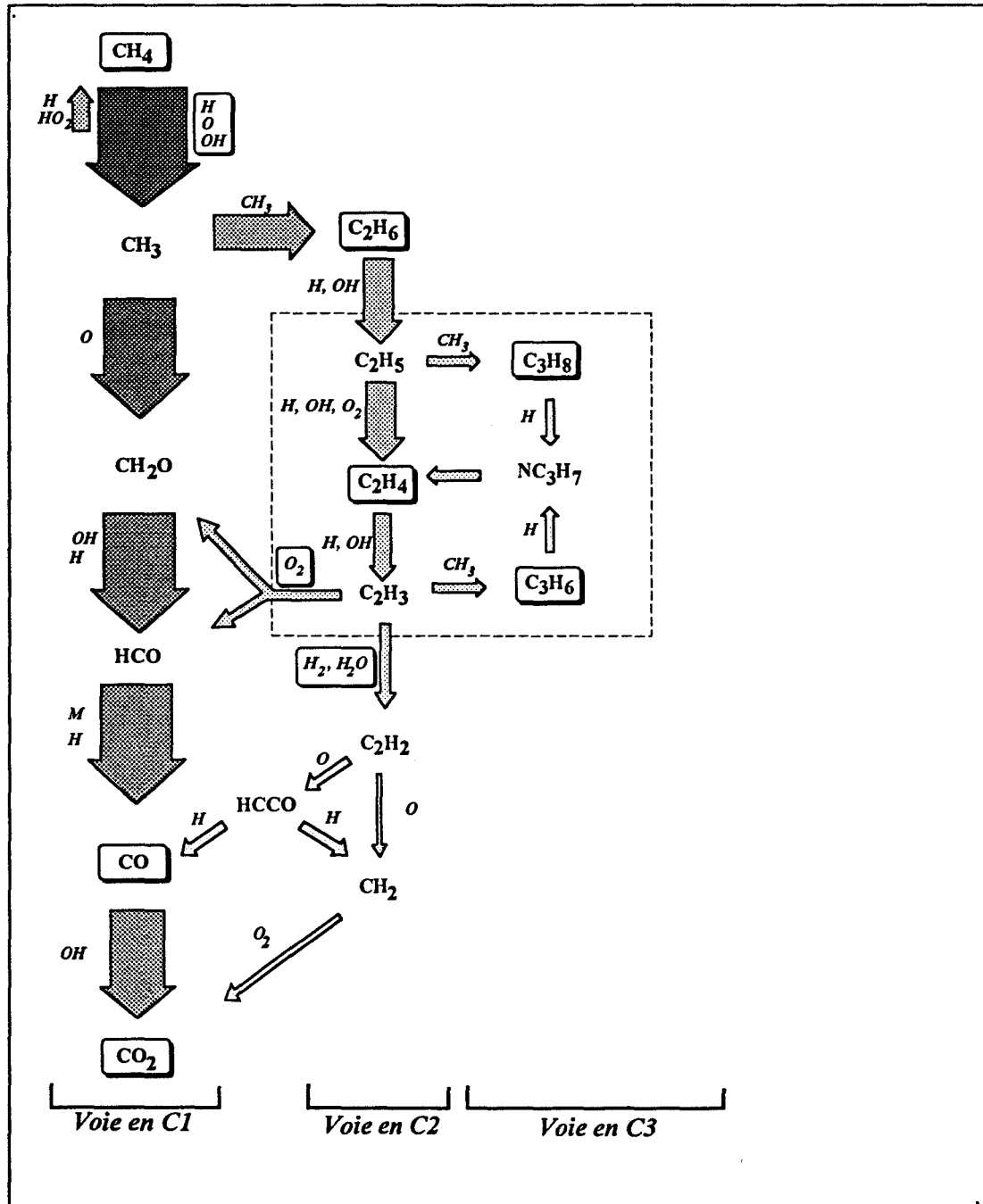


Schéma VI.1 : Schéma réactionnel de combustion du méthane dans le cas du mécanisme chimique proposé. Les flèches mettent en évidence l'importance du chemin réactionnel considéré. Les espèces détectées expérimentalement sont encadrées.

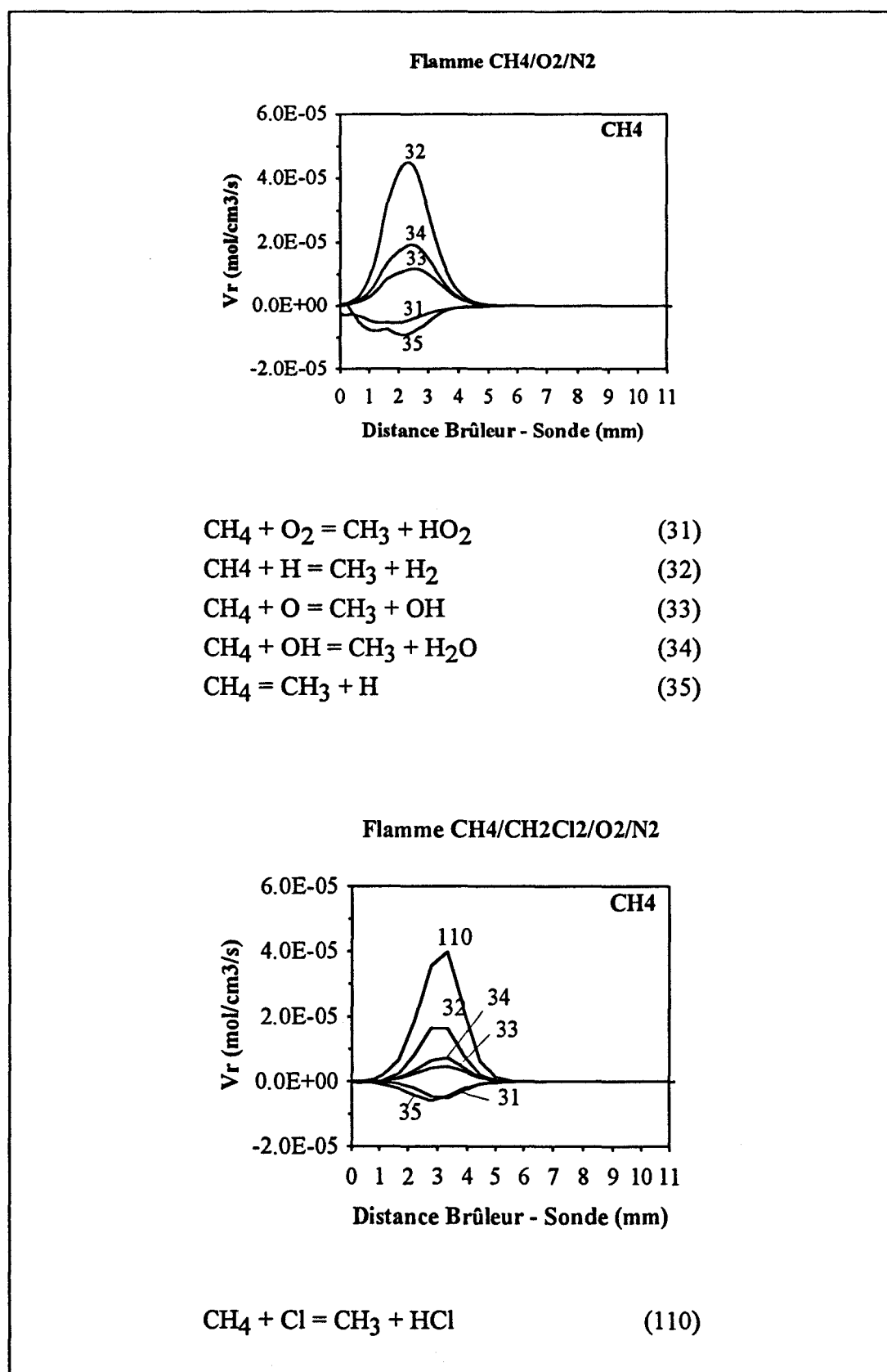


Figure 55: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution du méthane.

I. Consommation du méthane

L'analyse des vitesses (V_r) des différentes réactions élémentaires mettant en jeu CH_4 (Figure 55) dans le mécanisme proposé montre le rôle prépondérant joué par les atomes H, O, Cl et par le radical OH sur la consommation du méthane.

Dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, la consommation du méthane a lieu principalement suivant les réactions



Dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, les vitesses des réactions (32), (33) et (34) sont beaucoup plus faibles et diminuent d'environ un facteur 2. La réaction prépondérante de consommation de CH_4 devient alors la réaction



La première étape d'oxydation du méthane conduit à la formation du radical méthyle CH_3 , qui joue un rôle déterminant dans le mécanisme proposé (figure 56). Dans la flamme de méthane, l'oxydation des radicaux méthyle est le chemin réactionnel prépondérant qui forme les composés monocarbonés tels que CH_2O , HCO , CO et CO_2 . Dans le même temps, leur recombinaison est à l'origine de la formation de tous les composés hydrocarbonés intermédiaires en C2 et C3 détectés dans la flamme.

La réaction $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ (28) est la voie principale d'oxydation des radicaux méthyle. Elle constitue la première étape de formation de CO et CO_2 suivant le chemin réactionnel $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$. Une voie secondaire d'oxydation du radical vinyle C_2H_3 suivant la réaction $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$ (43) contribue à la formation du formaldéhyde; cependant elle joue un rôle négligeable dans les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, alors qu'elle devient très importante par exemple dans les flammes d'éthane (Hennessy et col., 1986). Le formaldéhyde est rapidement consommé par les radicaux hydroxyle suivant la réaction $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ (19). Le radical formyle HCO formé conduit à l'oxyde de carbone par décomposition thermique: $\text{HCO} + \text{M} = \text{CO} + \text{H} + \text{M}$ (12) et par attaque radicalaire, en particulier, de l'atome d'hydrogène suivant la réaction $\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$ (13). La réaction de formation du dioxyde de carbone CO_2 est liée à l'équilibre $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ (11).

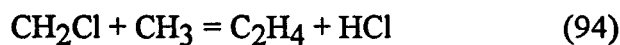
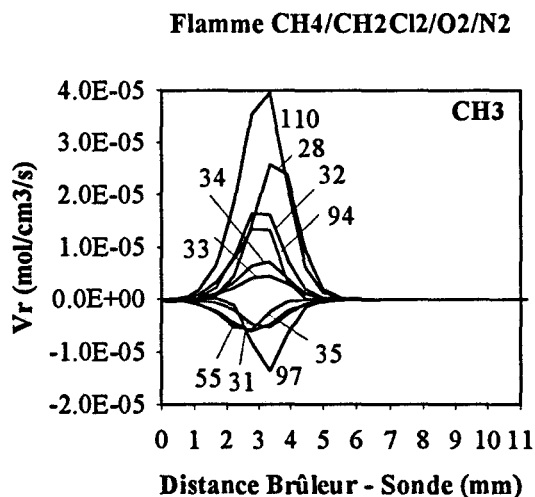
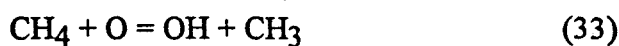
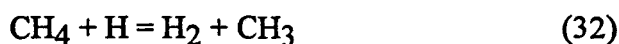
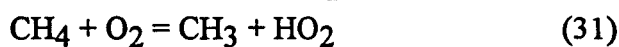
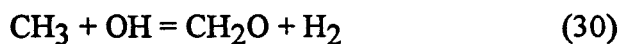
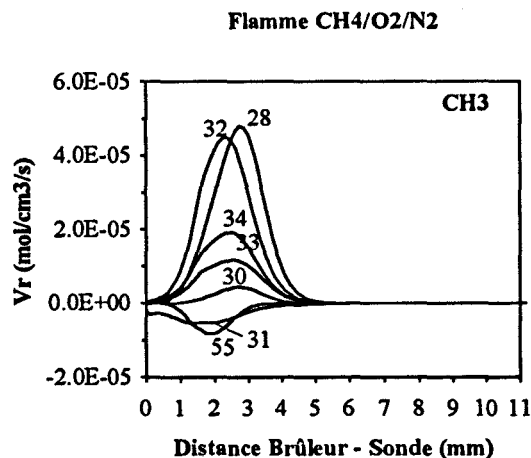


Figure 56: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution du radical méthyle.

II. Formation des intermédiaires à deux atomes de carbone.

1. Rôle du radical méthyle CH₃ (Figure 56)

Dans la flamme CH₄/O₂/N₂, la recombinaison des radicaux méthyle conduit principalement à la formation d'éthane suivant la réaction



Lorsqu'on ajoute du dichlorométhane, une nouvelle voie importante de disparition des radicaux méthyle apparaît. En effet, en plus des deux chemins réactionnels principaux (oxydation pour former CH₂O et recombinaison des radicaux CH₃), CH₃ réagit avec le radical monochlorométhyle CH₂Cl, provenant de la consommation du dichlorométhane. On a alors formation d'éthylène suivant la réaction



Dans le front de flamme, la présence de chlorure d'hydrogène HCl accélère la disparition de CH₃, puisque CH₃ réagit avec HCl pour donner le radical CH₂Cl suivant la réaction CH₃ + HCl = CH₂Cl + H (-97), qui réagit à son tour avec CH₃ suivant la réaction CH₂Cl + CH₃ = C₂H₄ (94).

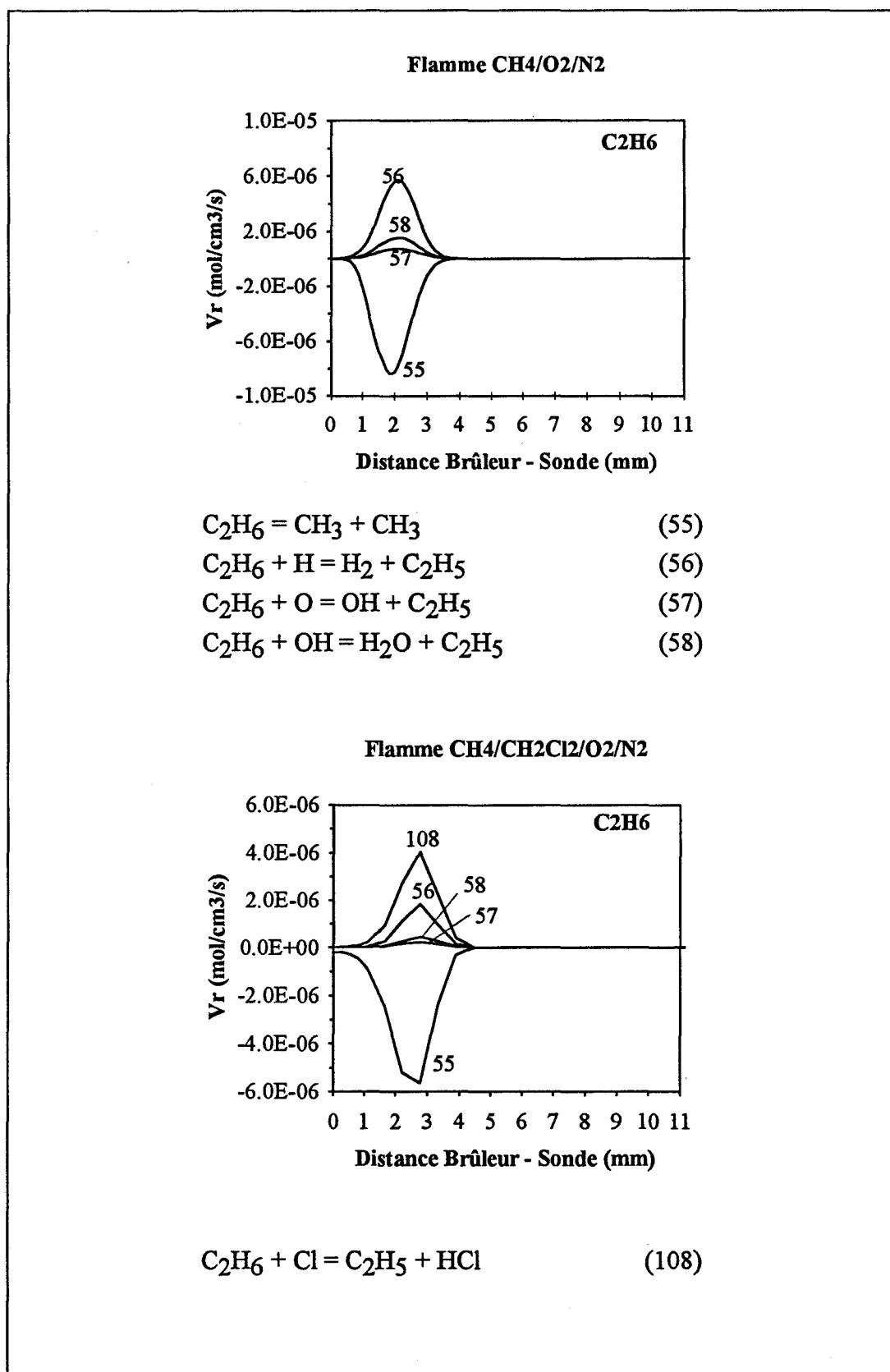


Figure 57: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution de l'éthane.

2. Réactions de l'éthane C₂H₆ (figure 57).

Dans la flamme CH₄/O₂/N₂, l'éthane est principalement consommé par l'attaque des radicaux H, O et OH suivant les réactions (56), (58) et (57).



En présence du dérivé chloré, les vitesses des réactions de consommation de C₂H₆ par les atomes d'hydrogène H (réaction 56) et d'oxygène O (réaction 57) et par le radical OH (réaction 58) diminuent très fortement (facteur 3). Alors que la réaction de recombinaison des radicaux CH₃ reste prépondérante, la consommation de l'éthane est accélérée par la présence des atomes de chlore selon la réaction 108 qui forme le chlorure d'hydrogène et le radical éthyle



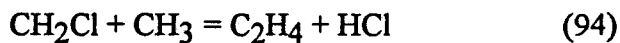
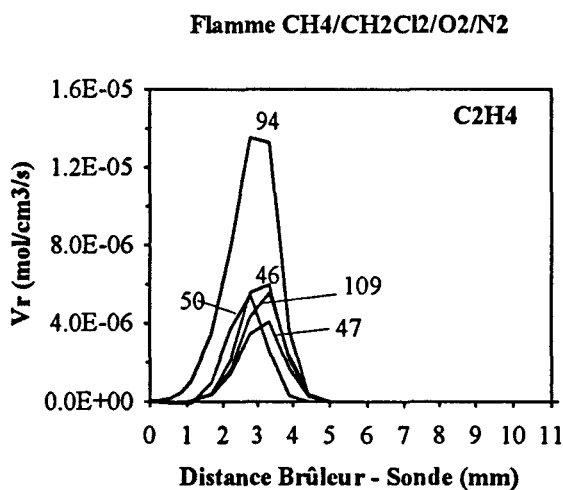
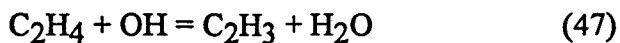
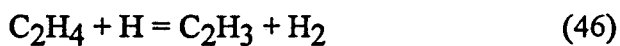
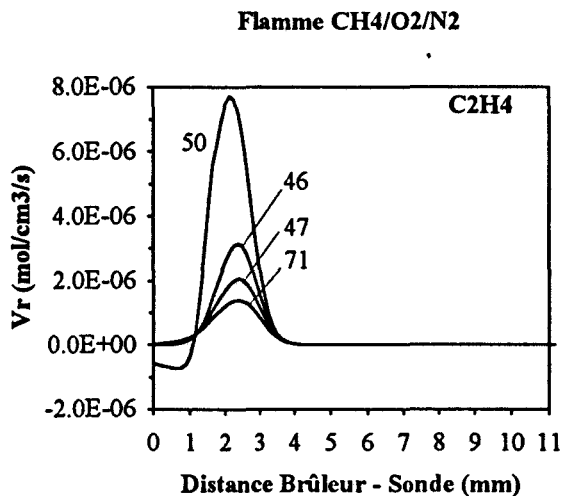


Figure 58: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution de l'éthylène.

3. Réactions de l'éthylène C₂H₄ (figure 58).

Le radical éthyle C₂H₅ formé à partir de l'éthane ouvre la voie à la formation des hydrocarbures intermédiaires insaturés en C₂ et C₃. Les réactions de décomposition thermique (50) et d'oxydation (54) de C₂H₅ conduisent alors à la formation de l'éthylène



Dans la flamme CH₄/O₂/N₂, c'est la décomposition thermique du radical éthyle qui constitue la voie principale de formation de l'éthylène



Avec l'addition de dichlorométhane et la présence des radicaux CH₂Cl, la formation de C₂H₄ due à la réaction

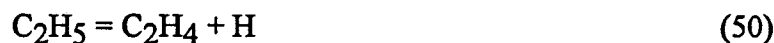


devient prépondérante et joue alors le rôle le plus important.

Dans les deux flammes, la disparition de l'éthylène intervient principalement par attaque des radicaux H, O, OH et Cl. Dans le cas de la flamme dopée par le dichlorométhane, la décomposition de C₂H₅ (réaction 50) prend moins d'importance au profit de la réaction



qui devient alors aussi importante que les réactions



Toutes ces réactions forment le radical vinyle C₂H₃ dont la décomposition thermique



est à l'origine de la formation de l'acétylène, précurseur principal de la formation de composés aromatiques.

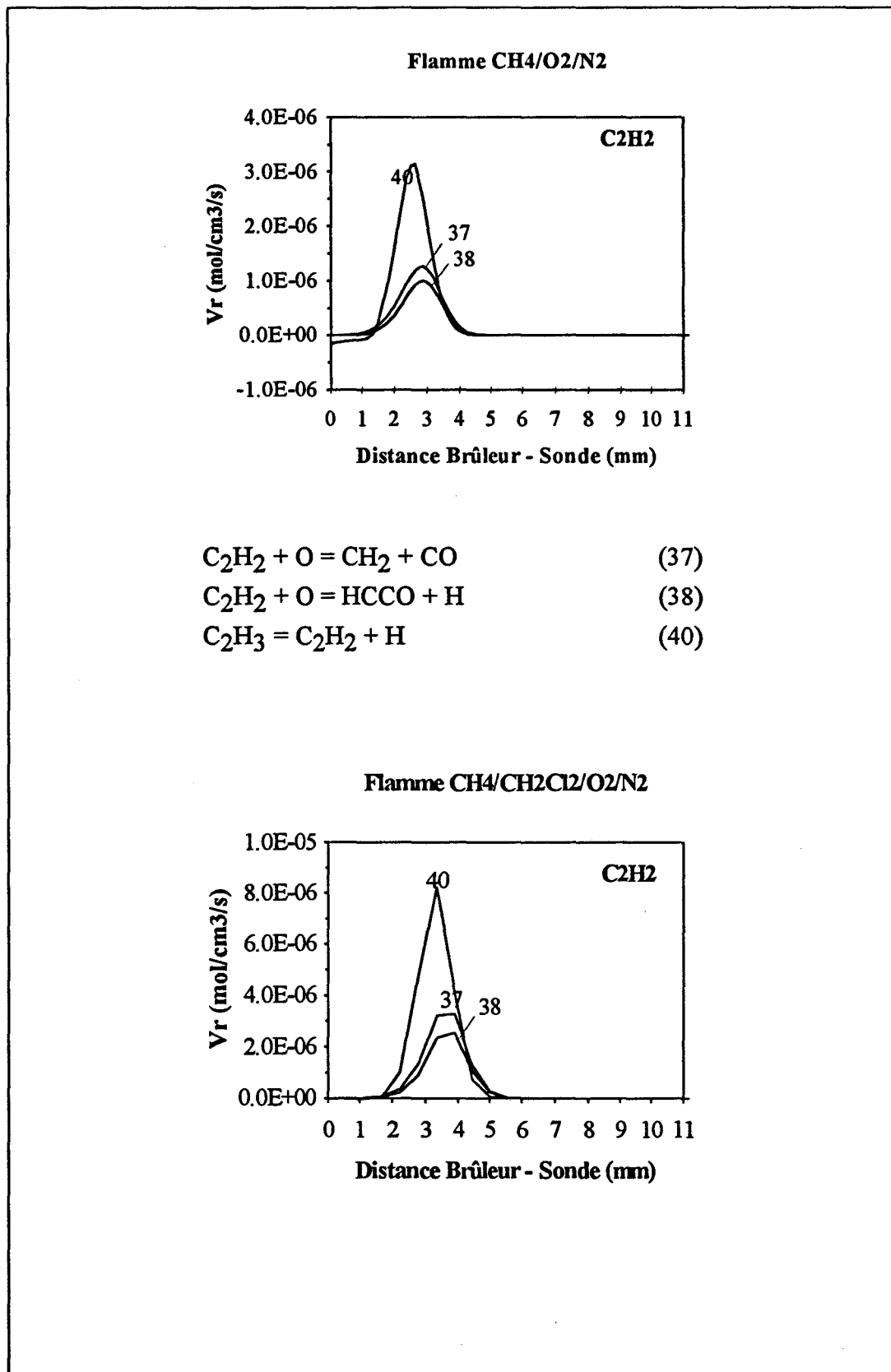


Figure 59: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution de l'acétylène.

4. Réactions de l'acétylène C_2H_2 (figure 59).

Dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$, seules des traces non mesurables d'acétylène ont été mises en évidence expérimentalement. Dans le cas du modèle l'analyse des vitesses responsables de l'évolution de l'acétylène montre qu'il est essentiellement formé à partir de la décomposition thermique du radical vinyle

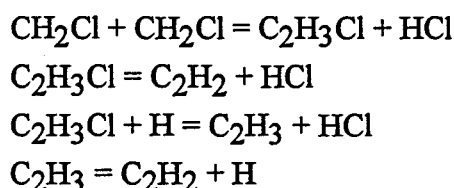


les réactions avec l'atome d'oxygène jouant un rôle moins important.

En présence de chlore, l'analyse des vitesses n'a pas mis en évidence de contribution significative de composés chlorés directement responsables de la formation ou de la disparition de l'acétylène.

L'augmentation importante de la concentration de l'acétylène C_2H_2 due à la présence de CH_2Cl_2 , observée expérimentalement et dans le cas du modèle, est liée à l'augmentation des concentrations respectives des espèces C_2H_5 , C_2H_4 et C_2H_3 .

Cependant, comme Karra et col. (1988) le font remarquer, il existe un autre chemin réactionnel par l'intermédiaire du chlorure de vinyle C_2H_3Cl qui est susceptible de contribuer à la formation de l'acétylène dans les flammes de chlorohydrocarbure :



Par modélisation de flammes riches $CH_3Cl/CH_4/O_2/Ar$, Karra et col. (1988) observent que la destruction de C_2H_2 intervient à hautes températures essentiellement par attaque des atomes d'oxygène et des radicaux hydroxyle.

Toutefois, les vitesses de certaines de ces réactions sont estimées. Il est donc possible qu'elles soient largement sous-estimées et qu'elles ne contribuent pas de manière significative dans le mécanisme que nous proposons à la formation de C_2H_2 .

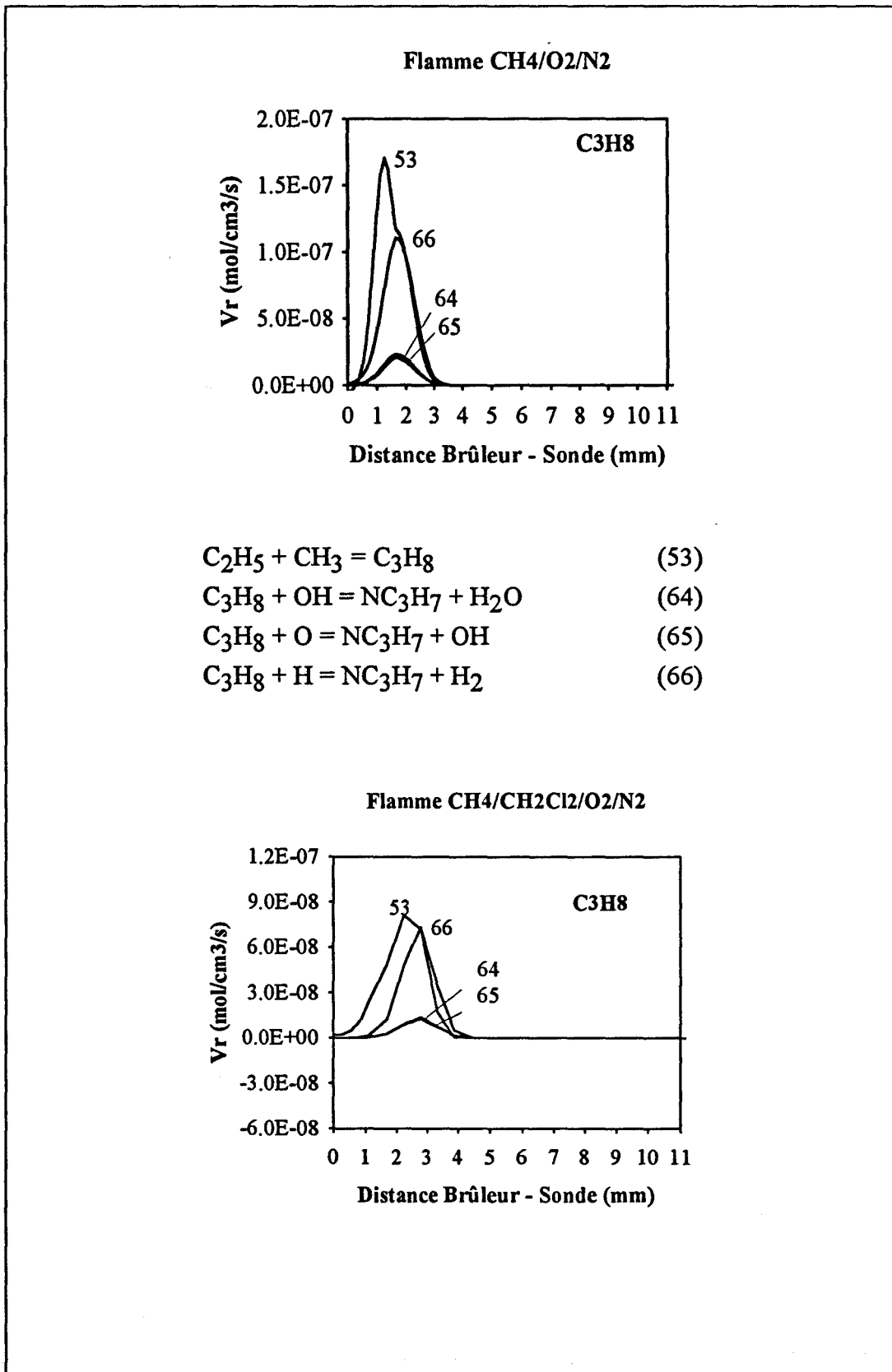
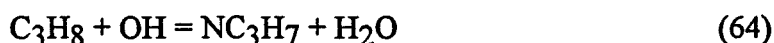


Figure 60: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution du propane.

III. Formation des intermédiaires à trois atomes de carbone.

1. Réactions du propane C₃H₈ (figure 60).

En se combinant avec les radicaux éthyle, les radicaux méthyle forment le propane suivant la réaction $C_2H_5 + CH_3 = C_3H_8$ (53). La réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le propane conduit à la formation du radical propyle par action des radicaux H, O et OH selon les réactions



Dans le cas de la flamme dopée par le dichlorométhane, on observe une diminution globale des vitesses des réactions précédentes, en particulier celle de formation du propane



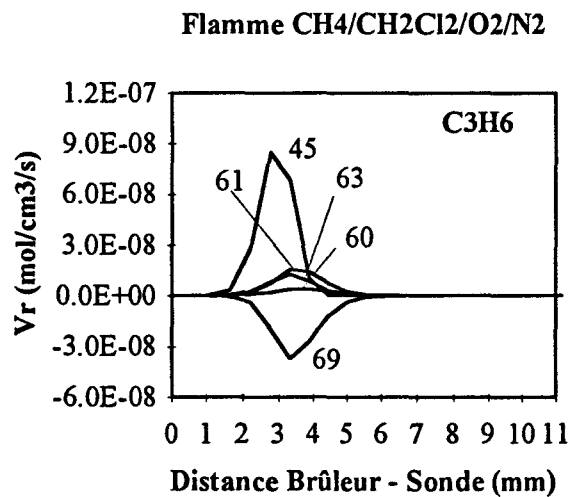
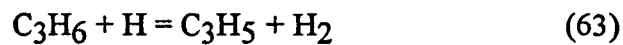
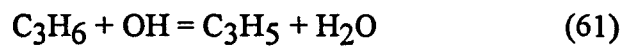
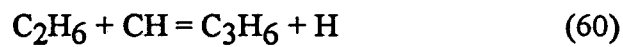
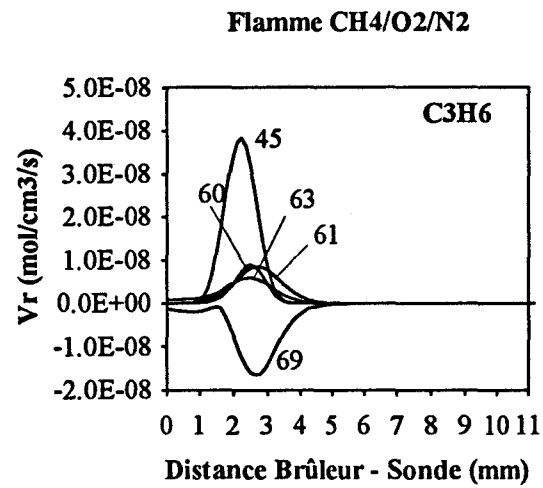


Figure 61: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution du propène.

2. Réactions du propène C₃H₆ (figure 61).

De la même manière, le propène est principalement formé par recombinaison des radicaux méthyle CH₃ et vinyle C₂H₃ suivant la réaction



Il se recombine alors avec l'atome d'hydrogène $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} = \text{NC}_3\text{H}_7$ (réaction 69) pour former de façon préférentielle le radical propyle NC₃H₇, qui en se décomposant thermiquement formera de l'éthylène. Les attaques radicalaires de OH et H



jouent un rôle moins important (par comparaison avec le propane).

Contrairement au cas du propane, l'addition de dichlorométhane à la flamme CH₄/O₂/N₂ augmente les vitesses des réactions prépondérantes (facteur 2 dans le cas de la réaction 45), ce qui contribue à former préférentiellement le propène C₃H₆ au détriment du propane C₃H₈.

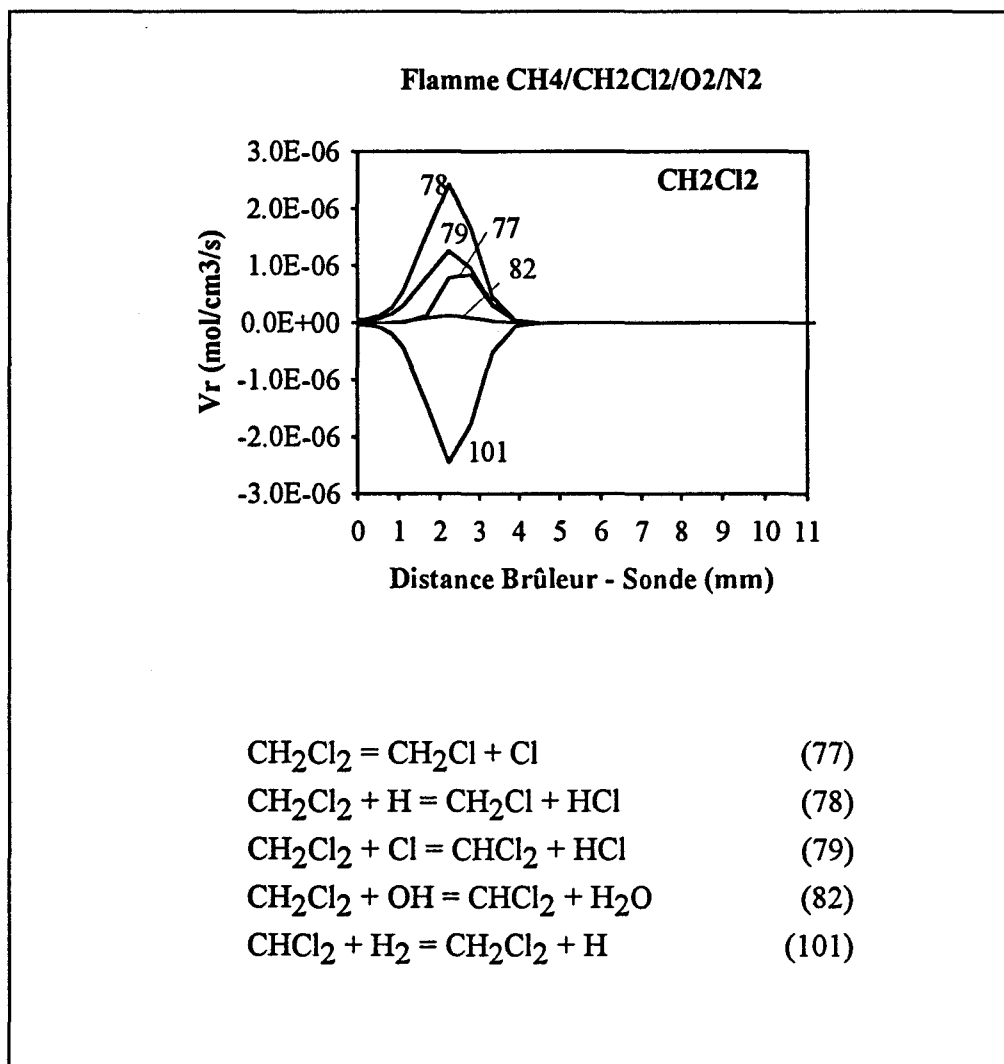


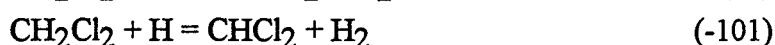
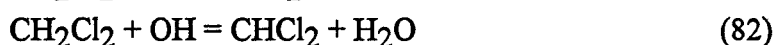
Figure 62: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution du dichlorométhane.

IV. Chemins réactionnels spécifiques aux composés chlorés.**1. Réactions du dichlorométhane (figure 62).**

L'examen des vitesses des réactions mettant en jeu le dichlorométhane indique que les réactions avec les atomes d'hydrogène et de chlore sont les principales voies responsables de la consommation du dichlorométhane au même titre que sa décomposition. Ces réactions conduisent à la formation du radical monochlorométhyle CH_2Cl



et du radical dichlorométhyle CHCl_2



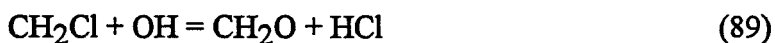
Les radicaux méthyle jouent un rôle important sur l'évolution du radical monochlorométhyle CH_2Cl (figure 63); il se forme principalement par addition d'un atome de chlore avec un radical méthyle selon la réaction



et est consommé par recombinaison avec le radical méthyle



Les réactions d'oxydation en formaldéhyde



jouent un rôle négligeable.

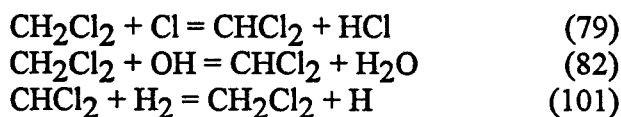
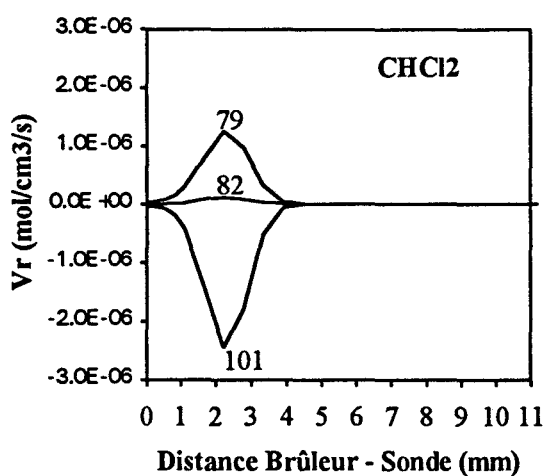
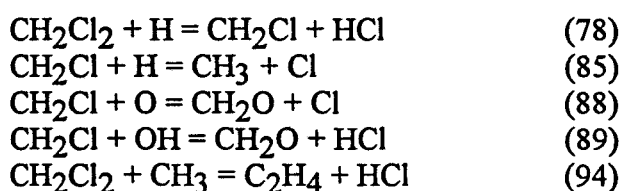
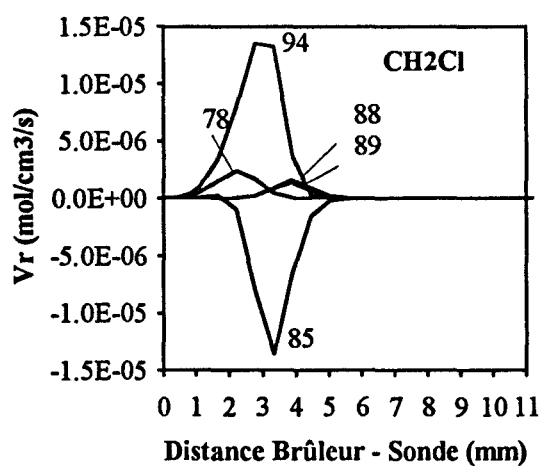
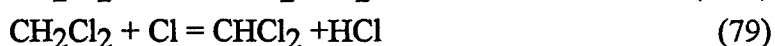


Figure 63: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution des radicaux monochlorométhane CH_2Cl et dichlorométhane CHCl_2 .

L'action des espèces réactives H et Cl sur le dichlorométhane conduit également à la formation du radical dichlorométhyle CHCl_2 (figure 63) selon les réactions



Celui-ci réagit très rapidement avec le radical monochlorométhyle suivant la réaction



2. Réactions du monochlorométhane CH_3Cl (figure 63).

Dans le cas de CH_3Cl seul le profil d'évolution qualitatif est représenté par le modèle. Les prédictions quantitatives du modèle sont largement sous-estimées par rapport aux résultats expérimentaux. Cependant dans le modèle chimique proposé, l'examen des vitesses des réactions indique que l'évolution du monochlorométhane s'effectue selon trois voies possibles à partir du radical monochlorométhyle CH_2Cl (réactions 86 et 96) et à partir du dichlorométhane (81).

Dans le front de flamme CH_3Cl se forme d'abord par abstraction d'un atome de Cl sur le dichlorométhane par le radical méthyle



alors qu'à la limite chaude du front de flamme les atomes d'hydrogène, présents en grande quantité, jouent un rôle important sur son évolution. En effet, c'est la réaction d'addition des radicaux H et CH_2Cl qui conduit à sa formation



Le chlorure de méthyle est ensuite consommé principalement par abstraction d'un atome d'hydrogène selon la réaction



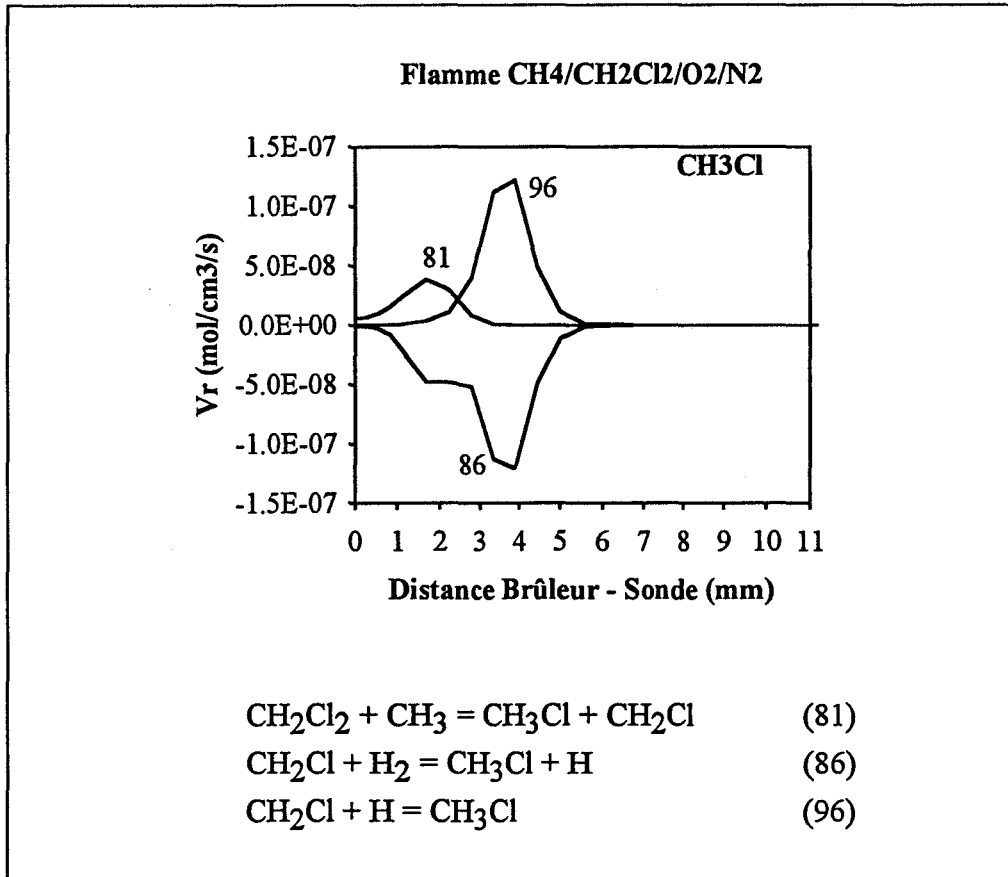
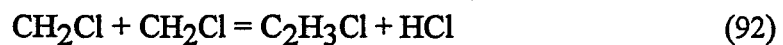


Figure 63: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution du monochlorométhane.

3. Réactions du chlorure de vinyle C₂H₃Cl (figure 64).

De même, dans le cas du chlorure de vinyle on observe une différence d'un facteur 90 entre l'expérience et le modèle.

Les réactions de recombinaison des radicaux CH₂Cl



et d'addition des radicaux méthyle et dichlorométhyle



permettent d'expliquer la formation du chlorure de vinyle

La substitution d'un atome de chlore par un atome d'hydrogène sur le chlorure de vinyle formé conduit au dichloroéthylène $C_2H_2Cl_2$, espèce organochlorée mise en évidence à l'état de traces dans nos flammes.

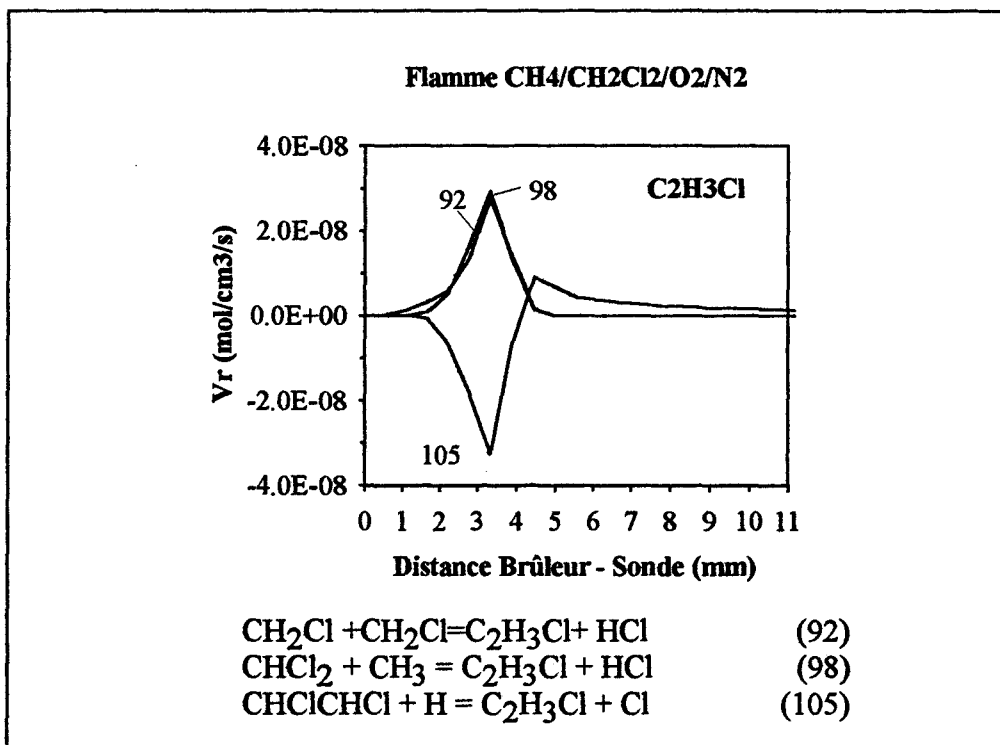
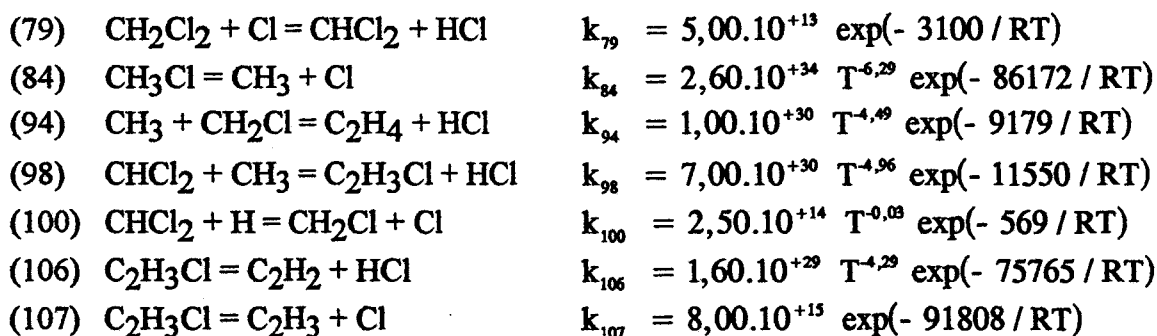


Figure 64: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution du chlorure de vinyle.

Nous avons effectué une analyse de sensibilité brute de notre modèle dans le cas particulier des intermédiaires chlorés CH_3Cl et C_2H_3Cl . Très peu de données cinétiques existent sur les réactions qui mettent en jeu ces espèces. Cependant, nous avons pu utiliser les paramètres cinétiques des réactions 79, 84, 94, 98, 100, 106, 107 déterminés récemment par Bouhria (1994) dans le cas d'une étude de l'influence de dérivés chlorés (HCl , CH_3Cl et CH_2Cl_2) sur la cinétique de combustion du méthane dans des flammes:



(unité de k: mol, cm³, K, cal)

Les principaux résultats obtenus (modèle modifié) sont comparés avec nos résultats expérimentaux et simulés (tableaux VI.1 et VI.2).

Flamme CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂

Espèce	Expérience	Modèle	Modèle modifié
C ₂ H ₂	5,3.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	9,5.10 ⁻⁴
C ₂ H ₄	1,7.10 ⁻³	2,2.10 ⁻³	1,7.10 ⁻³
C ₂ H ₆	3,3.10 ⁻⁴	5,9.10 ⁻⁴	5,5.10 ⁻⁴
C ₃ H ₆	2,4.10 ⁻⁵	2,1.10 ⁻⁵	1,7.10 ⁻⁵
C ₃ H ₈	2,3.10 ⁻⁵	1,8.10 ⁻⁵	1,31.10 ⁻⁵
CH ₃ Cl	1,5.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁶	2,9.10 ⁻⁶
C ₂ H ₃ Cl	2,2.10 ⁻⁴	2,3.10 ⁻⁶	4,5.10 ⁻⁴

Tableau VI.1: Comparaison des fractions molaires maximales expérimentales et modélisées.

Flamme CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂

Espèce	Expérience	Modèle	Modèle modifié
HCl	1,6.10 ⁻²	1,3.10 ⁻²	1,3.10 ⁻²
H	3,4.10 ⁻³	5,6.10 ⁻³	5,6.10 ⁻³
O	1,4.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³
OH	4,0.10 ⁻³	3,4.10 ⁻³	3,4.10 ⁻³
Cl	2,4.10 ⁻³	5,2.10 ⁻³	5,2.10 ⁻³

Tableau VI.2: Comparaison des fractions molaires dans les gaz brûlés expérimentales et modélisées.

On constate que les intermédiaires hydrocarbonés et les espèces réactives H, O, OH, Cl et HCl sont peu ou pas affectés par les modifications. Globalement, l'accord expérience - modèle n'est pas amélioré. L'effet le plus important est observé sur le chlorure de vinyle C₂H₃Cl pour lequel on observe seulement une différence d'un facteur 2 avec l'expérience; par contre la concentration maximale de CH₃Cl est peu modifiée et le désaccord reste très important (facteur 60).

Nous poursuivons actuellement notre analyse cinétique sur ces deux intermédiaires organochlorés; nous envisageons notamment d'utiliser le modèle cinétique complet proposé et fourni par Bouhria (1994).

4. Réactions du chlorure d'hydrogène HCl (figure 65).

Le schéma cinétique suivant



montre que, dans un premier temps, le chlorure d'hydrogène se forme principalement par action du chlore atomique sur le méthane (réaction 110). Puis avec la disparition du méthane, la réaction du radical monochlorométhyle avec CH_3 (94) devient prépondérante.

Sa consommation est liée aux réactions avec H et OH. Dans le front de flamme, après son maximum sa consommation a lieu par abstraction d'un atome d'hydrogène selon la réaction



alors que dans les gaz brûlés la réaction avec le radical hydroxyle est prépondérante

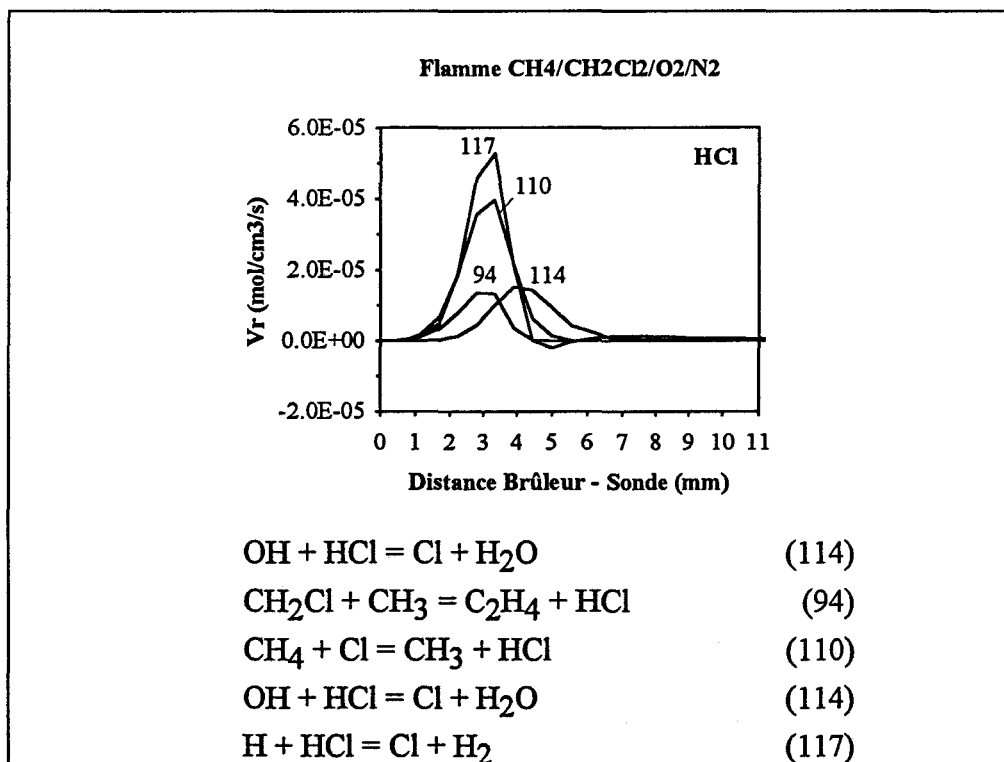


Figure 65: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution du chlorure de vinyle.

V. Chemins réactionnels spécifiques aux espèces réactives H, O, OH et Cl

1. Réactions des espèces H, O et OH (figures 66, 67, 68)

Dans le cas de l'atome d'hydrogène (figure 66), l'analyse des vitesses montre que lorsqu'on ajoute CH_2Cl_2 à la flamme de méthane la réaction



entre en compétition avec la réaction de ramification



pour expliquer la légère diminution de la fraction molaire de H observée dans les gaz brûlés dans le cas du modèle.

Dans le cas de l'atome d'oxygène (figure 67), l'analyse des vitesses élémentaires montre son schéma cinétique, relativement simple, n'est pas modifié par l'addition du dichlorométhane.



Le seul effet observable est une diminution de la vitesse de la réaction d'oxydation du radical méthyle (réaction 28).

Dans le cas du radical hydroxyle OH la différence observée entre les deux flammes est due à la réaction



qui joue un rôle important sur le comportement des espèces HCl et Cl.

Cependant son influence sur OH est négligeable puisqu'elle est contrebalancée par la réaction



qui devient négligeable en présence de chlore.

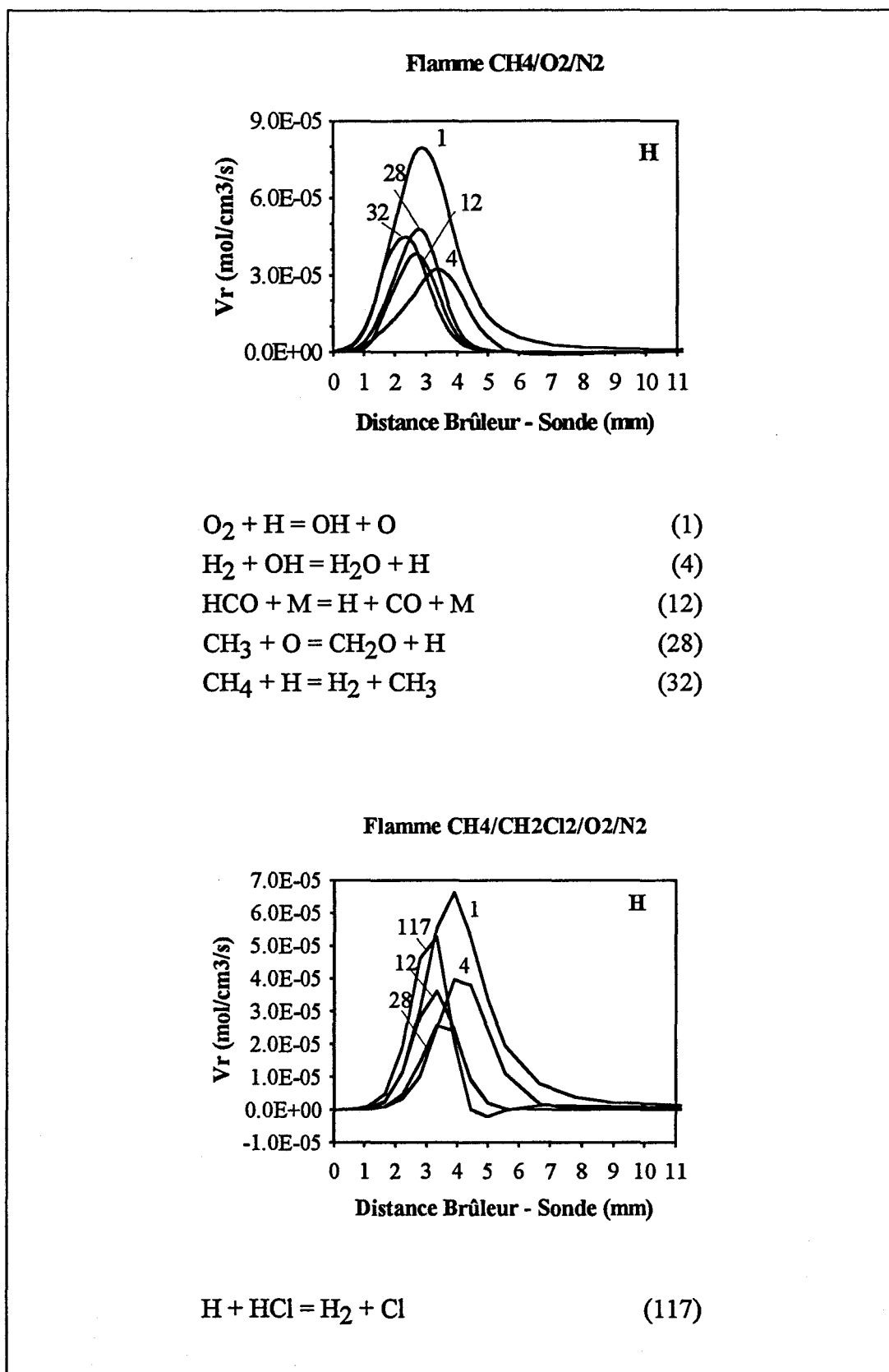


Figure 66: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution de l'atome d'hydrogène.

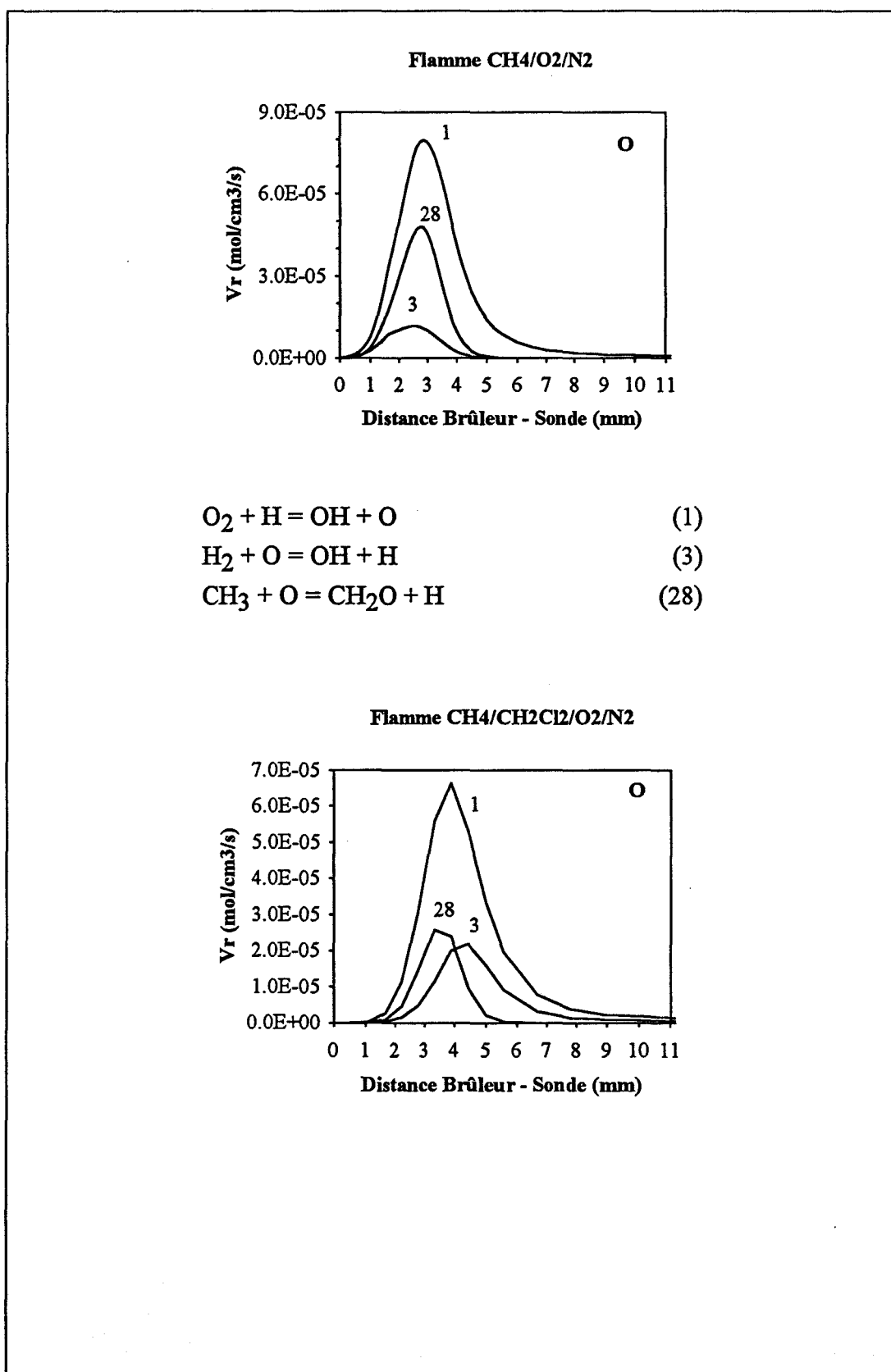


Figure 67: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution de l'atome d'oxygène.

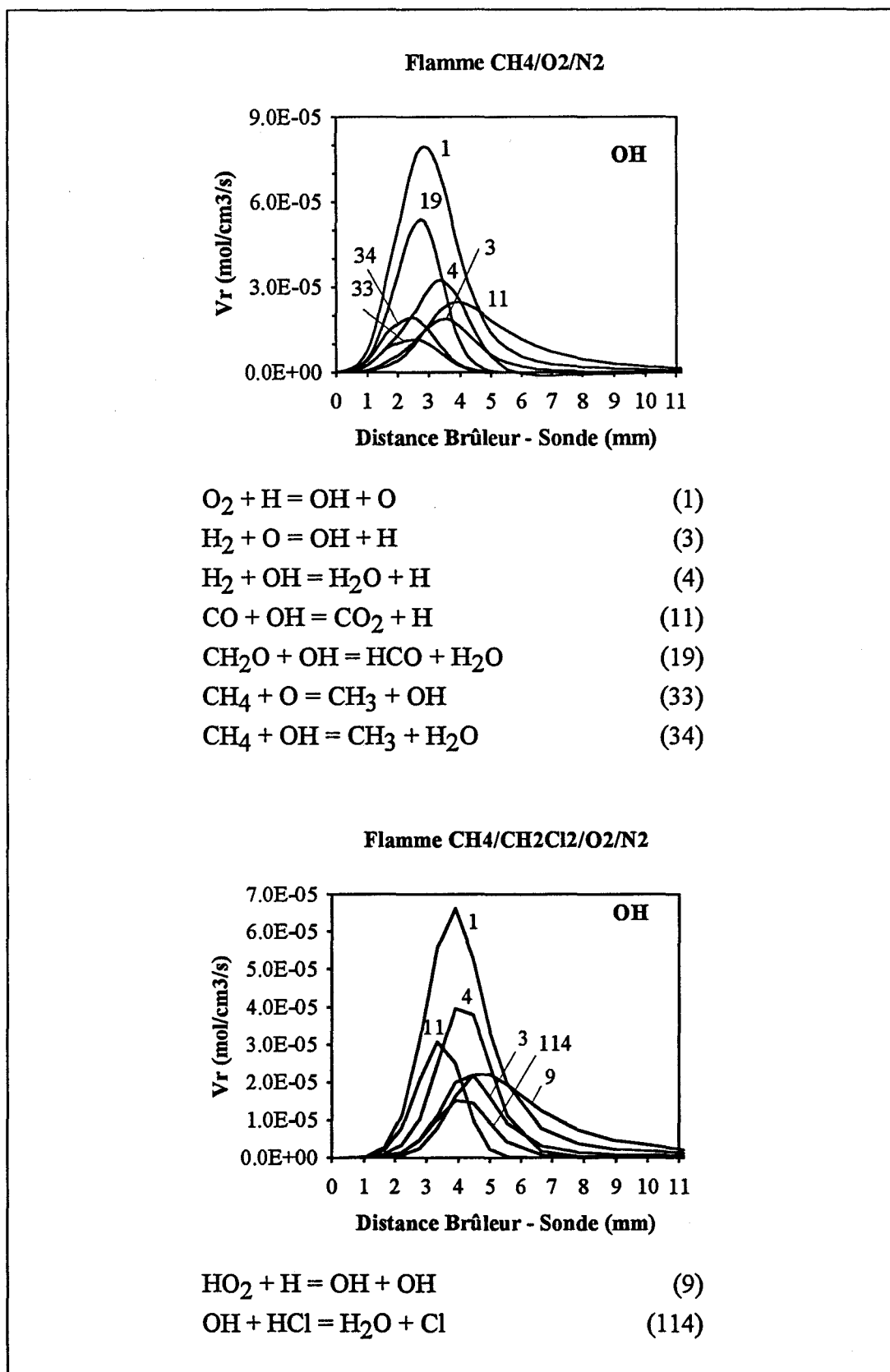


Figure 68: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution du radical OH.

2. Réactions de l'atome de chlore Cl (figure 68).

Le profil de fraction molaire du chlore atomique s'explique par une compétition entre les réactions de formation



et de consommation



dont le rôle dépend de la zone réactionnelle. On constate que son comportement est cependant fortement lié à celui du chlorure d'hydrogène (figure 65) puisque leurs schémas réactionnels principaux sont très voisins et que le chlore ajouté à la flamme de méthane se retrouve dans les gaz brûlés essentiellement sous forme de HCl et Cl dont les concentrations respectives sont liées à la réaction

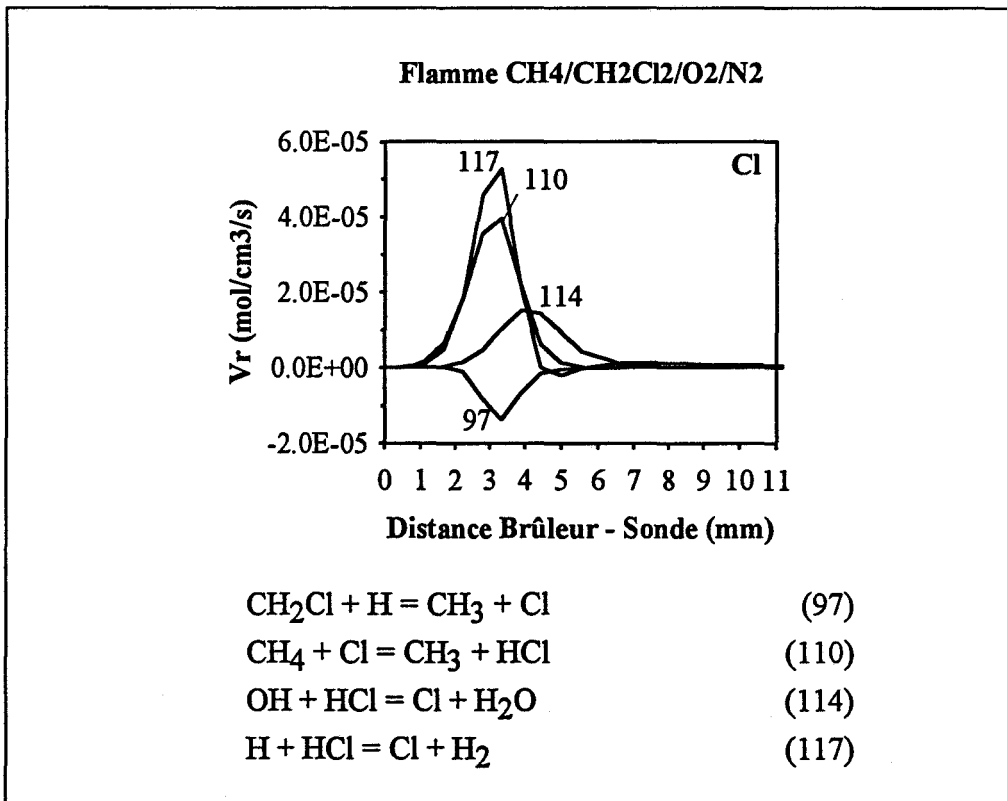


Figure 68: Profils des vitesses élémentaires responsables de l'évolution de l'atome de Cl.

Conclusion

CONCLUSION.

Ce travail a été réalisé avec le soutien de l'association **RECORD** (Réseau de COopération de Recherche sur les Déchets) dans le but de préciser et d'améliorer les processus physico-chimiques d'**incinération des composés organochlorés**. L'étude expérimentale et la modélisation des phénomènes ont été entreprises dans le cas d'une flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisée à basse pression.

Les profils de fraction molaire expérimentaux des espèces stables CH_4 , CO_2 , CO , H_2O , H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ et des espèces réactives H , O , OH et Cl ont été établis en utilisant le couplage des techniques de prélèvement par sonde et d'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse et Résonance Paramagnétique Electronique ainsi que la Fluorescence Induite par Laser. Les profils de température sont mesurés par Thermocouple.

Les résultats expérimentaux sont comparés avec ceux obtenus par simulation à partir d'un **modèle cinétique** détaillé comprenant 43 espèces chimiques (dont 13 chlorées) mises en jeu dans 124 réactions élémentaires. Un accord satisfaisant expérience-modèle est obtenu notamment dans le cas des espèces réactives.

L'addition de dichlorométhane à la flamme de méthane crée une augmentation d'environ 50 K de la température des gaz brûlés. Expérimentalement et dans le cas du modèle on constate: (1) que les espèces majoritaires telles que CH_4 , O_2 , CO , CO_2 , ... et les radicaux H , O et OH sont peu affectés par l'addition du dérivé chloré, (2) une **augmentation** très importante **des concentrations des espèces intermédiaires** telles que l'éthylène, l'acétylène et le propène, espèces généralement considérées comme précurseurs de la formation de polluants tels que les suies, (3) la formation en quantités relativement importantes de **chlorure d'hydrogène** et de **chlore atomique**, (4) la formation d'espèces **intermédiaires organochlorées** telles que CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (majoritaires) et $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , CHCl_3 (minoritaires).

L'**analyse des vitesses des réactions** du mécanisme proposé, pour décrire l'influence du dichlorométhane sur la combustion du méthane, a permis de mettre en évidence les chemins réactionnels principaux

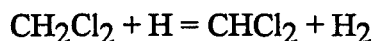
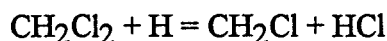
- En ce qui concerne les **intermédiaires hydrocarbonés**:

La réaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ permet d'expliquer l'augmentation importante de l'éthylène. Les réactions des radicaux H , O et OH d'abstraction d'un atome

d'hydrogène sur C_2H_4 conduisent au radical vinyle C_2H_3 dont la réaction avec les radicaux méthyle permet d'expliquer l'augmentation du propène. La concentration importante de l'acétylène en présence de CH_2Cl_2 est liée à celle de C_2H_3 à cause de la réaction $C_2H_3 = C_2H_2 + H$.

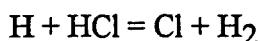
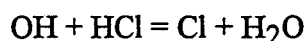
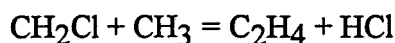
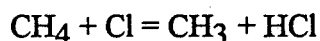
- En ce qui concerne les **composés chlorés**:

Les réactions d'abstraction d'hydrogène



jouent un rôle prépondérant sur la dégradation du dichlorométhane.

Le schéma cinétique suivant



est responsable de l'évolution du chlorure d'hydrogène et du chlore atomique.

Dans le cas des intermédiaires organochlorés CH_3Cl et C_2H_3Cl on observe un désaccord important entre le modèle et l'expérience.

Des **études complémentaires** expérimentales et par modélisation sur des flammes de méthane contenant des dérivés chlorés tels que CH_3Cl , $CHCl_3$ et CCl_4 sont actuellement entreprises au laboratoire.

Un effort particulier doit être fait:

- D'un point de vue expérimental sur la détection et la mesure des espèces organochlorées stables telles que CH_3Cl , C_2H_3Cl , $C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 et $CHCl_3$ ainsi que dans le cas des espèces réactives CH_3 , CH_2Cl ou $CHCl_2$ qui jouent un rôle important dans les mécanismes de dégradation des composés organochlorés. L'utilisation de la technique de prélèvement par faisceau moléculaire associée à une analyse par spectrométrie de masse est à envisager.

- Du point de vue de la modélisation une étude détaillée des paramètres cinétiques du modèle proposé est en cours. La comparaison avec d'autres modèles de la littérature (Bouhria, 1994) et l'utilisation d'autres bases de données thermodynamiques et de transport devraient conduire à une meilleure compréhension des phénomènes observés notamment en ce qui concerne les intermédiaires organochlorés.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A. et Troe J. (1989) "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement III." *Journal of Physical Chemical Reference Data*, 18, 881.

Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A. et Troe J. (1992) "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement IV. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry." *Journal of Physical Chemical Reference Data*, 21, 1125.

Ashmore P.G., Owen A.J. et Robinson P.J. (1982). "Chlorine-Catalysed Pyrolysis of 1,2-Dichloroethane. Part I: Experimental Results and Proposed Mechanism." *J. Chem. Faraday Trans. I.* 78,657.

Bachmann K. et Polzer J. (1989) "Determination of Tropospheric Phosgene and other Halocarbons by Capillary Gas Chromatography.", *Journal of Chromatography*, 481, 373.

Baillet C., Fadli A., Marconville C. et Sawerysyn J.P. (1994) "Etude de la Physicochimie de la Dégradation Thermique de Molécules Halogénées: Partie B: Cas d'un Liquide l'Hexachlorobutadiène." *Rapport Final. Association RECORD, N° 90-203/3A.*

Barat R.B., Sarofim A.F., Longwell et Bozzelli J.W. (1990) "Inhibition of a Fuel Lean Ethylene/Air Flame in a Jet Stirred Combustor by Methyl Chloride: Experimental and Mechanistic Analyses." *Combustion, Science and Technology, Vol. 74*, 361.

Biordi J.C. (1977) "Molecular Beam Mass Spectroscopy for Studying the Fundamental Chemistry of Flames." *Progress in Energy Combustion Science*, 3, 151.

Biordi J.C., Lazzara C.P. et Papp J.F., (1974a). "Flame Structure Studies of CF₃Br-Inhibited Methane Flames. Kinetics and Mechanisms." *Fifteenth Symposium (International) on Combustion*, 917.

Biordi J.C., Lazzara C.P. et Papp J.F., (1974b). "Molecular Beam Spectrometry Applied to Determining the Kinetics of Reactions in Flames. I. Empirical Characterisation of Flame Perturbation by Molecular Beam Sampling Probes." *Combustion and Flame*, 23, 73.

Bouhria M. (1994). " Influence de la Présence de Dérivés Chlorés sur la Cinétique de Combustion du Méthane." *Thèse, Université d'Orléans.*

Burcat A. (1984) " Thermochemical Data for Combustion Calculations." *Combustion Chemistry, W.C. Gardiner, Ed., Springer-Verlag, New-York, 455.*

Caramelle D., Brault A. et Chevalier G. (1978) "E.puration par Traitement Thermique des Atmosphères Chargées de Vapeurs de Solvants Chlorés." *Rapport CEA-R-4902*

Carlier M. et Perche A. (1980) " Simulation de réactions chimiques sur microordinateurs par la méthode de Monte-Carlo." *Actes des Journées de Chimie - Physique et Informatique, Gif/Yvette, 162.*

Carlier M. et Sochet L-R., (1974). " Etude par RPE des Réactions d'Oxydation des Substances Organiques en Phase Gazeuse. I. Méthode Expérimentale." *Journal de Chimie Physique, 71, 1223.*

Cathonnet M., Revel J., Boettner J.C. et Bachman J.S. (1994) " Derivation of a Global Chemical Kinetic Mechanism for Methane Ignition and Combustion." *Journal de Chimie Physique, A paraitre.*

Cattolica R.J., (1982). " OH Radical Nonequilibrium in Methane - Air Flat Flames." *Combustion and Flame, 44, 43.*

Chang W.D. (1988). *PhD, Illinois Institute of Technology, Ordre Number 8910931.*

Chang W.D., Karra S.B. et Senkan S.M., (1987). " A Computational Study of Chlorine Inhibition of CO Flames." *Combustion and Flame, 69, 113.*

Chang W.D. et Senkan S.M., (1988). "Chemical Structure of Fuel-Rich, Premixed, Laminar Flames of Trichloroethylene." *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, 1433.*

Chang W.D. et Senkan S.M., (1989). "Detailed Chemical Kinetic Modeling of Fuel-Rich $C_2HCl_3/O_2/Ar$ Flames." *Environment Science and Technology, 23, 442.*

Chapman S. et Cowling T.G. (1970) " The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases." *Third Edition, Cambridge University Press, Cambridge.*

Coffee T.P. et Heirmel J.M. (1981) " Transport Algorithms for Premixed, Laminar Steady State Flames." *Combustion and flame*, 43, 273.

Coffee T.P. et Heirmel J.M. (1983) " Sensibility Analysis for Premixed, Laminar Steady State Flames." *Combustion and flame*, 50, 323.

Cundy V.A., Morse J.S. et Senser D.W., (1986). " Practical Incinerator Implications from a Fundamental Flat Flame Study of Dichloromethane Combustion." *Journal of the Air Pollution Control Association*, Vol. 36, Number 7, 825.

Cundy V.A., Morse J.S. et Senser D.W., (1986b). " Constant-Tension Thermocouple Rake Suitable for Use in Flame Mode Combustion Studies." *Rev. Sci. Instrum.*, 57 (6), 1209.

Cundy V.A., Morse J.S., Lester T.W. et Senser D.W., (1987). " An Investigation of a Near -Stoichiometric CH₄/CCl₄/Air Premixed Flat Flame." *Chemosphere*, Vol. 16, N° 5, 989.

Curtiss C.F. et Hirschfelder J.O. (1949) " Transport Properties of Multicomponent Gaz Mixture." *Journal de Chimie Physique*, 17, 550.

Desgroux P., Gasnot L., Pauwels J-F. et Sochet L-R., (1994). " A comparison of ESR and LIF Hydroxyl Radical Measurements in Flame." *Combustion, Science and Technology*, à paraître.

Dieke G.H et Crosswhite H.M., (1962). " The Ultraviolet Bands of OH, Fundamental Data." *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, vol 2, 97.

Eckbreth A.C. (1988). " Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species." *Abacus, Tunbridge Wells, England*.

Egolfopoulos F.N., Du D.X. et Law C.K., (1991). " A Comprehensive Study of Methanol Kinetics in Freely-Propagating and Burner-Stabilized Flames, Flow and Static Reactors, and Shock Tubes." *Spring Technical Meeting of the Western States Section/Combustion Institute, Boulder, Colorado*.

Fristrom R.M. et Westenberg A.A., (1965). " Flame Structure." *Mc Graw-Hill Book Compagny*.

Coffee T.P. et Heirmel J.M. (1981) " Transport Algorithms for Premixed, Laminar Steady State Flames." *Combustion and flame*, 43, 273.

Coffee T.P. et Heirmel J.M. (1983) " Sensibility Analysis for Premixed, Laminar Steady State Flames." *Combustion and flame*, 50, 323.

Cundy V.A., Morse J.S. et Senser D.W., (1986). " Practical Incinerator Implications from a Fundamental Flat Flame Study of Dichloromethane Combustion." *Journal of the Air Pollution Control Association*, Vol. 36, Number 7, 825.

Cundy V.A., Morse J.S. et Senser D.W., (1986b). " Constant-Tension Thermocouple Rake Suitable for Use in Flame Mode Combustion Studies." *Rev. Sci. Instrum.*, 57 (6), 1209.

Cundy V.A., Morse J.S., Lester T.W. et Senser D.W., (1987). " An Investigation of a Near -Stoichiometric CH₄/CCl₄/Air Premixed Flat Flame." *Chemosphere*, Vol. 16, N° 5, 989.

Curtiss C.F. et Hirschfelder J.O. (1949) " Transport Properties of Multicomponent Gaz Mixture." *Journal de Chimie Physique*, 17, 550.

Desgroux P., Gasnot L., Pauwels J-F. et Sochet L-R., (1994). " A comparison of ESR and LIF Hydroxyl Radical Measurements in Flame." *Combustion, Science and Technology*, à paraître.

Dieke G.H et Crosswhite H.M., (1962). " The Ultraviolet Bands of OH, Fundamental Data." *Quant. Spectrosc. Radiat. Tansfer.*, vol 2, 97.

Eckbreth A.C. (1988). " Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species." *Abacus, Tunbridge Wells, England*.

Egolfopoulos F.N., Du D.X. et Law C.K., (1991). " A Comprehensive Study of Methanol Kinetics in Freely-Propagating and Burner-Stabilized Flames, Flow and Static Reactors, and Shock Tubes." *Spring Technical Meeting of the Western States Section/Combustion Institute, Boulder, Colorado*.

Fristrom R.M. et Westenberg A.A., (1965). " Flame Structure." *Mc Graw-Hill Book Compagny*.

Fristrom R.M. et Van Tiggelen P., (1978). "An Interpretation of the Inhibition of C-O-H Flames by C-H-X Compounds." *Twelfth Symposium (International) on Combustion*, 929.

Fukutani S., Sakagushi K., Kunioshi N. et Jinno H. (1991) "Combustion Reactions in Methane-Air Premixed Flames." *Bull. Of Chem. Soc. Jpn*, 64, 1623.

Gordon S. et McBride B.J., (1971). " Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations." *NASA SP-273*

Grear J.F., Kee R.J., Smooke M.D. et Miller J.A. (1986) "A Hybrid Newton/Time-Integration Procedure for the Solution of Steady, Laminar, One-Dimensional, Premix Flames." *Twenty-First Symposium (International) on Combustion*, 1773.

Gupta A.K. et Valeiras H.A. (1984) "Burning Velocities of Chlorinated Hydrocarbon - Methane - Air Mixtures." *Combustion and Flame*, 55, 245.

Hennessy R.J., Robinson C. et Smith D.B., (1986). " A Comparative Study of Methane and Ethane Flame Chemistry by Experiment and Detailed Modelling." *Twenty First Symposium (International) on Combustion*, 761.

Herry J.Y., Marchand A., Raphalen N.M. et Tchen H., (1970). " Mesure des Concentrations Atomiques par Résonance Paramagnétique Electronique." *Méthode Physique d'analyse, GAMS, vol. 6, n° 1, 60.*

Ho W., Barat R.B. et Bozzelli J.W., (1992) " Thermal Reactions of CH₂Cl₂ in H₂/O₂ Mixtures: Implications for Chlorine Inhibition of CO Conversion to CO₂." *Combustion and Flame*, 88, 265.

Ho W. et Bozzelli J.W., (1992). " Validation of a Mechanism for Use in Modeling CH₂Cl₂ and/or CH₃Cl Combustion and Pyrolysis." *24th Symposium (International) on Combustion*, 743.

Hoare M.R., Norrish R.G.W. et Whittingham G., (1959). " The Thermal Decomposition of Methylene Chloride." *Proc. Royal Society, A250,180.*

JANAF (1971) *Thermochemical tables, National Standart Reference Data Service, NSRDS-NBS 37*

Janssen J.M. et Senser D.W., (1991) " Incipient Soot Formation in Dichloromethane-Methane-Air Premixed Flames." *Combustion and Flame*, 84, 265.

Karra S.B. et Senkan S.M., (1987). " Chemical Structures of Sooting CH₃Cl/CH₄/O₂/Ar and CH₄/O₂/Ar Flames." *Combustion, Science and Technology*, vol. 54, 333.

Karra S.B., Gutman D. et Senkan S.M., (1988). " Chemical Kinetic Modeling of Fuel-Rich CH₃Cl/CH₄/O₂/Ar Flames." *Combustion, Science and Technology*, Vol. 60, 45.

Kaskan W.E., (1957) " The Dependence of Flame Temperature on Mass Burning Velocity" *Sixth Symposium (International) on Combustion*, 134.

Kassem M., Qun M. et Senkan S.M., (1989). " Chemical Structure of Fuel-Rich 1,2-C₂H₄Cl₂/CH₄/O₂/Ar Flames: Effects of Micro-Probe Cooling on the Sampling of Flames of Chlorinated Hydrocarbons." *Combustion, Science and Technology*, vol.67, 147.

Kassem M. et Senkan S.M., (1991). " Chemical Structures of Fuel-Rich, Premixed, Laminar Flames of 1,2-C₂H₄Cl₂ and CH₄." *Combustion and Flame*, 83, 365.

Kee R.J., Grcar, J.F., Smooke M.D. et Miller J.A., (1985). " A FORTRAN Program for Modeling Steady-State Laminar One Dimensional Premixed Flames." *Sandia National Laboratories Report SAND85-8240*.

Kee R.J., Rupley F.M. et Miller J.A., (1989). "CHEMKIN II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics." *Sandia National Laboratories Report, SAND89-8009*.

Kent J.H., (1970). " A Noncatalytic Coating for Platinum-Rhodium Thermocouples." *Combustion and Flame*, 14, 279.

Lee K.Y. et Puri I.K. (1993) " A Reduced Kinetic Mechanism for Premixed CH₃Cl/Air Flames." *Combustion and Flame*, 92, 440.

Lee K.Y. et Puri I.K. (1993) " A Reduced Kinetic Mechanism for Premixed CH₃Cl/CH₄/Air Flames." *Combustion and Flame*, 94, 191.

Lee K.Y., Yang M.H. et Puri I.K. (1993) " Numerical Simulation of Stoichiometric Premixed Flames Burning $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{Air}$ Mixtures at Atmospheric Pressure with a Full and Short Reaction Mechanism and Comparison of the Flame Speeds with Experimental Results." *Combustion and Flame*, 92, 419.

Lee W-J., Cicek B. et Senkan S.M., (1993) " Chemical Structure of Fuel-Rich and Fuel Lean Flames of $\text{CHCl}_3/\text{CH}_4$ Mixtures." *Environmental Science and Technology*, vol. 27, N°5, 949.

Lubkowski J., Janiack T., Czerminski et Blazejowski J. (1989) " Thermodynamical Investigation of some Chlororganic Pesticides and Related Compounds." *Thermochim. Acta*, 155,7.

Madden H.H. (1978) " Comments on the Savitzky-Golay Convolution Method for Least Squares Fit Smoothing and Differentiation of Digital Data." *Analytical Chemistry*, 50, 1383.

Mahmud K., Marshall P. et Fontijn A. (1987) " A High Temperature Photochemistry Kinetics Study of the Reaction of O (3P) Atoms with Ethylene from 290 to 1510 K." *Journal of Physical Chemistry*, 91, 1568.

Miller J.C. et Gordon R.J. (1981) " Kinetics of the $\text{Cl}-\text{H}_2$ System. I. Detailed Balance in the $\text{Cl} + \text{H}_2$ Reactions." *Journal of Chemical Physics*, 75, 5305.

Miller D.L., Senser D.W., Cundy V.A. et Matula R.A., (1984). " Chemical Consideration in the Incineration of Chlorinated Methanes: I. Methyl Chloride." *Hazardous Waste*, Vol 1, Number 1, 1.

Molina M.J. et Rowland F.S. (1974) *Nature*, 249, 810.

Morsa J.S. (1988). *PhD, LSUAM, Order Number 8917841.*

Morse J.S., Cundy V.A. et Lester T.W., (1989). "Chemical Species, Temperature, and Net Reaction Rate Profiles of Laminar Carbon Tetrachloride/Methane/Air Flames." *Combustion, Science and Technology*, Vol. 66, 59.

NIST (National Institute of Standard and Technology) *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Volume 21, N° 3 (May/June 1992)

Olsson J.M. et Andersson I.I., (1987). " Sensitivity Analysis Based on an Efficient Brute-Force Method, Applied to an Experimental CH₄/O₂ Premixed Laminar Flame." *Combustion and Flame*, 67, 99.

Papp J.F., Lazzara C.P. et Biordi J.C. (1975). " Chemical Flame Inhibition Using Molecular Beam Mass Spectrometry: Computational Methods for Analyzing Flame Microstructure." *Bureau of Mines, RI 8019*.

Pauwels J-F., (1990). " Etude Expérimentale et Modélisation de Flamme de Prémélange CH₃OH-Air. Influence de H₂S." *Thèse d'Etat, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois*.

Pauwels J-F., Carlier M. et Sochet L.R. (1982). " Analysis by Gas-Phase Electron Spin Resonance of H, O, OH and Halogen Atoms in Flames." *Journal of Physical Chemistry*, 86, 4330.

Pauwels J-F., Carlier M., Devolder P. et Sochet L.R. (1986). " An ESR Study of Labile Species in Methanol-Air Flames Doped with Hydrogen Sulfide." *Journal of Physical Chemistry*, 90, 4377.

Pauwels J-F., Carlier M., Devolder P. et Sochet L.R. (1989). "Experimental and Numerical Analysis of a Low Pressure Stoichiometric Methanol-Air Flame." *Combustion, Science and Technology*, 64, 97.

Pauwels J-F., Carlier M. et Sochet L.R. (1990). "Modélisation de Flamme de Prémélange Unidimensionnelle. Analyse de Sensibilité et Réduction de Mécanismes." *Journal de Chimie-Physique*, 87, 583.

Pollution Atmosphérique, Avril - Juin 1990, 206

Puri I.K., Seshadri K., Smooke M.D. et Keyes D.E. (1987). " A comparison Between Numerical Calculations and Experimental Measurements of the Structure of a Counterflow Methane-Air Diffusion Flame." *Combustion Science and Technology*, 56, 1.

Qun Miao et Senkan S.M. (1990). " Chemical Structures of Fuel-Rich, Premixed, Laminar Flames of CH₂Cl₂ and CH₄." *Hazardous Waste and Hazardous Materials, Vol 7, Nr 1*.

Richter H., (1993). " La dégradation des dérivés halogénés du méthane dans les flammes Hydrogène/Oxygène/Argon." *Thèse, Université Catholique de Louvain (Belgique)*.

Ritter E. et Bozzelli J.W. (1991) " THERM: Thermodynamic Property Estimation of Gas Phase Radicals and Molecules." *International Journal of Chemical Kinetics*, 23, 727.

Ritter E., Bozzelli J.W. et Dean A.M. " CHEMACT" *Journal of Physical Chemistry*, 94, 2493.

Santoleri J.J. (1973) " Chlorinated Hydrocarbon Waste." *Chemical Engineering Progress*, 69, 68.

Savitzky A., Golay J.E. (1964) " Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures." *Analytical Chemistry*, 36, 1627.

Sax N.I., (1979). " Dangerous Properties of Industrial Materials." *Litton, New-York*.

Senkan S.M., Robinson J.M. et Gupta A.K. (1983). " Sooting Limits of Chlorinated Hydrocarbon-Methane-Air Premixed Flames." *Combustion and Flame*, 49, 305.

Senser D.W., Morse J.S. et Cundy V.A., (1985a). "Construction and Novel Application of a Flat Flame Burner Facility to Study Hazardous Waste Combustion." *Rev. Sci. Instrum.* 56(6), 1279.

Senser D.W., Morse J.S. et Cundy V.A., (1985b). " PICs - A Consequence of Stable Intermediate Formation during Hazardous Waste Incineration (Dichloromethane)." *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol 2, Number 4, 473.

Senser D.W. et Cundy V.A., (1986). " The Combustion Characteristics of Selected Chlorinated Methanes in Flat Flame Environment." *Chem. Eng. Commun.*, Vol 40, 153.

Senser D.W. et Cundy V.A., (1987). " Gas Chromatographic Determination of C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbon Species in Combustion Products." *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol 4, Number 1, 99.

Senser D.W., Cundy V.A. et Morse J.S., (1987). "Chemical Species and Temperature Profiles of Laminar Dichloromethane-Methane-Air Flames. I. Variation of Chlorine/Hydrogen Loading." *Combustion, Science and Technology*, vol 51, 209.

Sepehrad A., Marshall R.M. et Purnell H., (1979). " A Simple Preparation of Stable, Nonreactive Surfaces for Gaz Kinetic Studies of Reactions of Hydrogen Atoms." *Int. J. Chem. Kinet.*, 11, 411.

Smith O.I. et Chandler D.W., (1986). " An Experimental Study of Probe Distorsions to the Structure of One-Dimensional Flames." *Combustion and Flame*, 63, 19.

Sochet L-R., (1971). " La Cinétique des Réactions en Chaîne. Fondement de la Chimie Moderne." *Dunod*.

Stepowski D., (1981) " Etude dans des Flammes Basse Pression de la Fluorescence Induite par Laser Pulsé du radical OH: Application à la Mesure Locale des Concentrations.", *Thèse de l'Université de Rouen*.

Stepowski D., Puechberty D., Cottureau M.J. (1981) "Use of Laser-Induced Fluorescence of OH to Study the Perturbation of a Flame by a Probe." *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, 1567.

Stolarski R.S. et Cicerone R.J. (1974) *Canadian Journal of Chemistry*, 52,1610-15

Surdyk D., Desgroux P. et Pauwels J.F. (1994) " Etude de la Physicochimie de la Dégradation Thermique de Molécules Halogénées: Partie A: Cas d'un Liquide le Dichlorométhane." *Rapport Final. Association RECORD, N° 90-203/3A*.

Tiernan T.O., Wagel D.J., Van Ness G.F., Garrett J.H., Solch J.G. et Rogers C. (1989) "Dechlorination of Organic Compounds Contained in Hazardous Wastes", *A.C.S Symp. Ser.*, 422, chap. 14, 236.

Tsang W., (1988) " Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 3. Propane." *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 17, 887.

Valeiras H., Gupta A.K. et Senkan S.M. (1984) " Laminar Burning Velocities of Chlorinated Hydrocarbon - Methane - Air Flames." *Combustion Science and Technology*, 36, 123.

Vandooren J. et Van Tiggelen (1977). " Reaction Mechanisms of Combustion in Low Pressure Acetylene - Oxygen Flame." *Symp. Int. Combust. Proc.*, 16, 1133.

Vandooren J. et Van Tiggelen (1981). " Experimental Investigation of Methanol Oxidation in Flames: Mechanism and Rate Constants of Elementary Steps." *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, 473.

Wagner H.W., Bonne U. et Grewer T., (1960). " Zeitschrift für Physicalische Chemie" *Frankfurt/Main*, 26, 93.

Warnatz J., (1981) " The Structure of Laminar Alkane-, Alkene-, and Acetylene Flames." *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, 369.

Warnatz J., (1984). " Rate Coefficient in the C/H/O System." *Combustion Chemistry* (W.C. Gardiner, Jr., Ed), Springer-Verlag, New-York, Chap 5, 197.

Westenberg A.A., (1965). " Intensity Relations for Determining Gaz Phase OH, Cl, Br, I and Free-Electron Concentrations by Quantitative ESR." *Journal of Physical Chemistry*, 43, 5, 1544.

Westenberg A.A., (1973). " Use of ESR for the Quantitative Determination of Gaz Phase Atom and Radical Concentrations." *Progress in Reaction Kinetics, Pergamon Press*, vol. 7, Part 1, 23.

Westenberg A.A. et De Haas N., (1964). " Quantitative Measurements of Gaz Phase O and N Atom Concentration by ESR." *Journal of Chemical Physic*, 40, 10, 3087.

Westenberg A.A et Fristrom R.M. (1960) " Methane - Oxygen Flame Structure. II. Conservation of Matter and Energy in the One-Tenth Atmosphere Flame." *Journal of the American Chemical Society*, 64, 1393.

Xieqi M., Cicek B. et Senkan S.M., (1993). " Chemical Structures of Fuel-Rich and Fuel Lean Flames of CCl₄/CH₄ Mixtures." *Combustion and Flame*, 94, 131.

Yang M.H. et Puri I.K., (1993) " Experimental Investigation of Stretched Premixed Flames Burning Mixtures of Methane and Methyl Chloride in Air and Comparison with Numerical Simulations." *Combustion and Flame*, 94, 25.

Annexes

ANNEXE I

Étalonnage des espèces moléculaires par chromatographie en phase gazeuse.

Des courbes d'étalonnage ont été établies pour l'ensemble des espèces moléculaires mesurées par chromatographie. Dans le cas des composés gazeux, des mélanges synthétiques sont préparés en utilisant la loi des pressions partielles et stockés dans des ballons. Les mélanges sont ensuite injectés, dans le système d'analyse chromatographique, dans des conditions identiques à celles utilisées lors de l'échantillonnage des flammes. Il est alors possible d'établir des courbes d'étalonnage (figure 1 et 2) et de mesurer les fractions molaires des composés dans la flamme.

Les composés liquides tels H_2O et CH_2Cl_2 sont étalonnés séparément et individuellement de la même façon, en effectuant les dilutions directement dans le cylindre du piston. Les problèmes d'adsorption liés au système de prélèvement étant relativement importants, nous constatons dans le cas de l'eau, qu'au-delà d'un seuil de dilution d'environ 10 %, la courbe d'étalonnage s'écarte de la linéarité. Cela nous a amenés à corriger les profils des espèces et à calculer les fractions molaires de H_2O , HCl et H_2 à partir des bilans en atomes d'oxygène, de chlore et d'hydrogène.

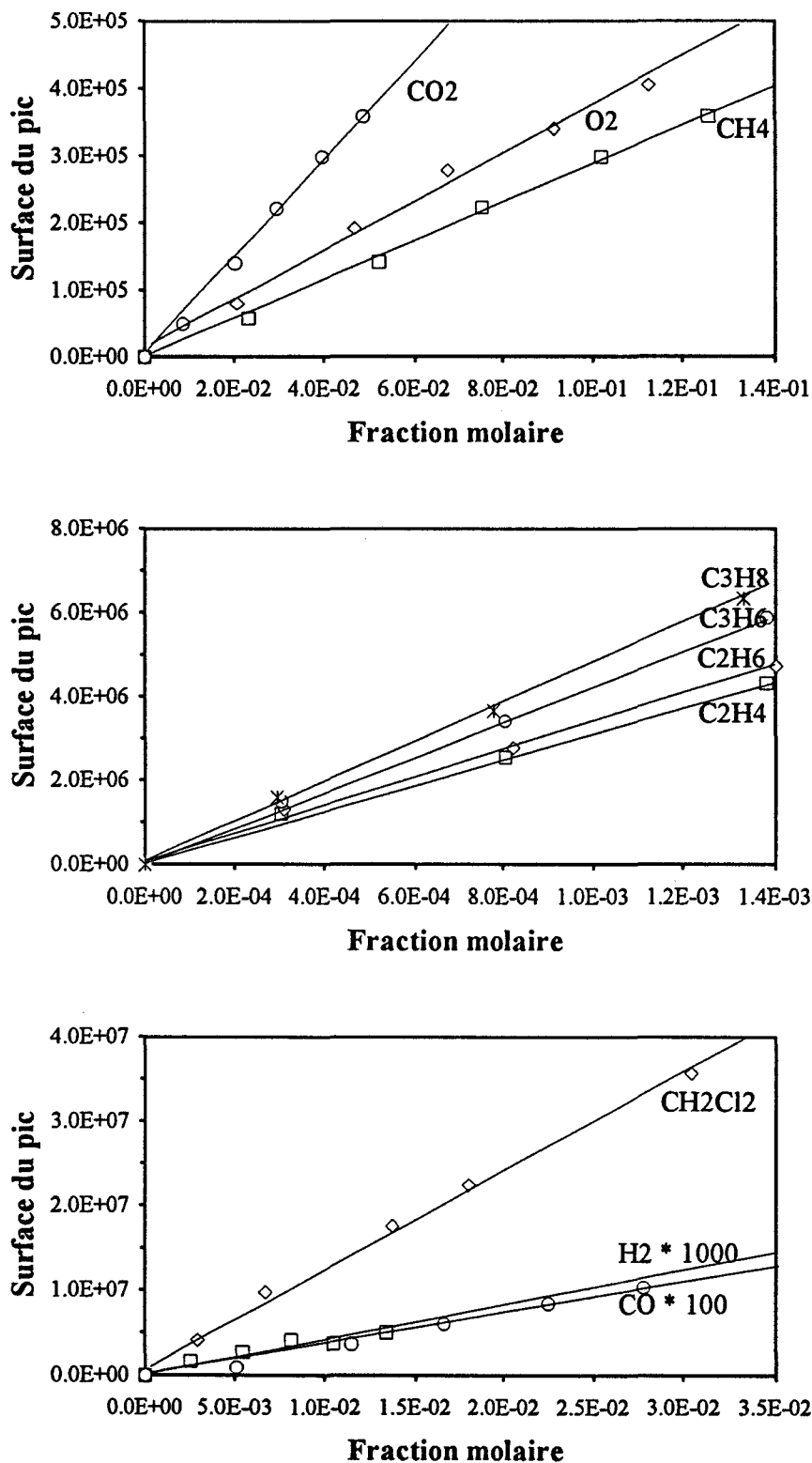


Figure 1: Courbes d'étalonnage chromatographique des espèces CO₂, O₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, H₂, CO et CH₂Cl₂ (Gaz porteur: Hélium 72 cm³/min; Atténuation: 10 dans le cas de CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, CH₂Cl₂ et 2 dans le cas de CH₄, O₂, CO, H₂).

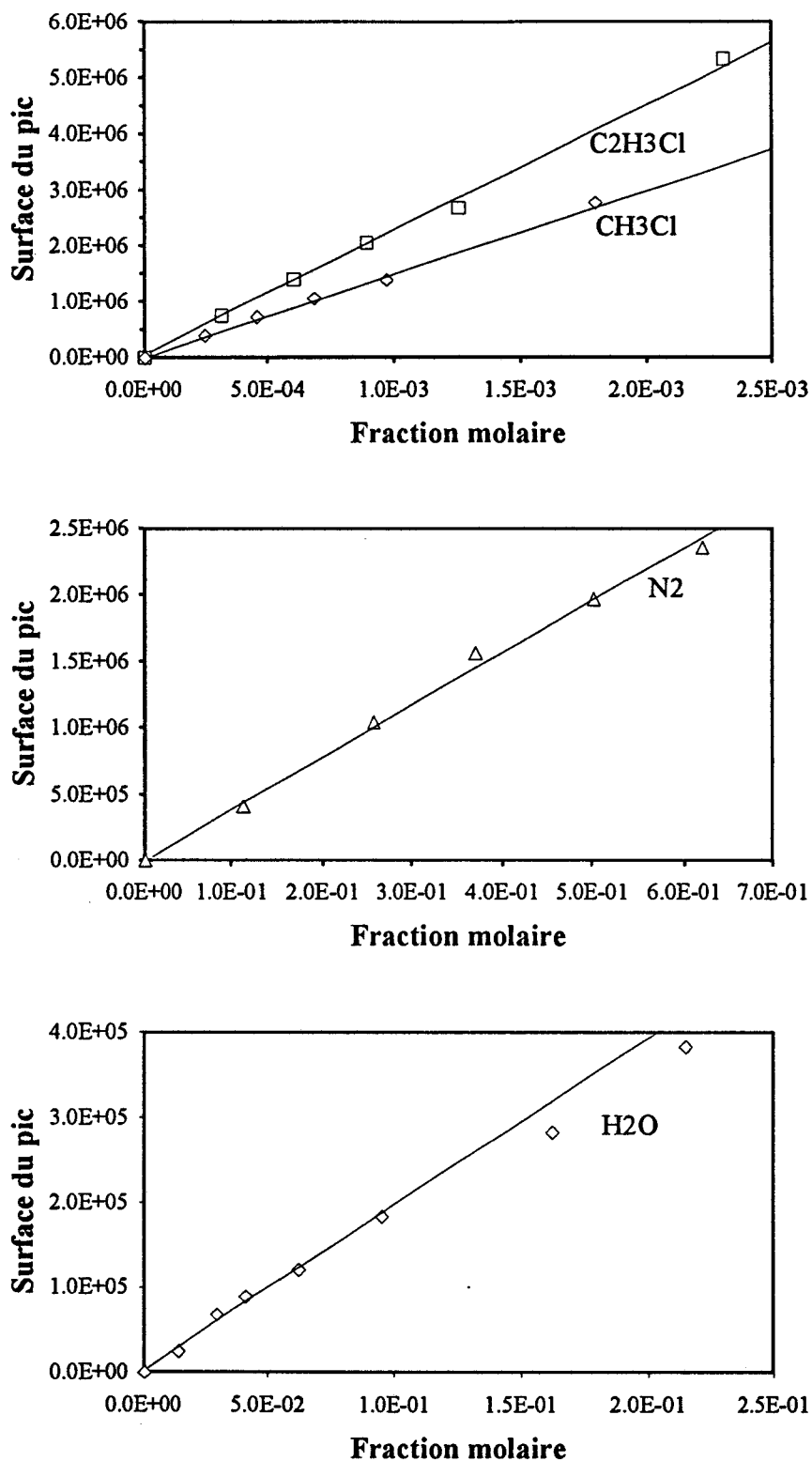


Figure 2: Courbes d'étalonnage chromatographique des espèces C₂H₃Cl, CH₃Cl, N₂ et H₂O (Gaz porteur: Hélimum 72 cm³/min; Atténuation: 10 dans le cas de C₂H₃Cl, CH₃Cl, H₂O et 2 dans le cas de N₂).

ANNEXE II

La Résonance Paramagnétique Electronique

I. Principe théorique de la Résonance Paramagnétique Electronique

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), est une technique de spectroscopie d'absorption, qui permet la détection d'espèces paramagnétiques telles que ions, complexes de métaux de transition, radicaux libres, états triplets et électrons de conduction des métaux, tous caractérisés par la présence d'un ou de plusieurs électrons non appariés impliquant l'existence de moments magnétiques à l'origine du **paramagnétisme**. Les moments magnétiques peuvent être détectés grâce à leur interaction avec les champs magnétiques.

En absence de champ magnétique extérieur au système, les moments magnétiques des électrons célibataires ont des directions réparties au hasard. Avec l'introduction d'un champ extérieur d'amplitude H_0 , les moments électroniques s'alignent parallèlement ou antiparallèlement au champ magnétique donnant ainsi naissance à deux états d'énergie différents. L'énergie d'interaction E du moment magnétique μ dans le champ magnétique H_0 est donnée par la relation:

$$E = - \mu H = g \beta H_0 M_S$$

où β représente le magnéton de Bohr, g le facteur de dédoublement spectroscopique et M_S le nombre quantique magnétique. Les électrons célibataires ($M_S = \pm 1/2$) ont donc deux niveaux d'énergie proportionnels à H_0 (figure 1). La différence d'énergie ΔE entre ces deux niveaux est donnée pour une valeur H_0 du champ, par la relation

$$\Delta E = g \beta H_0$$

Lorsqu'un échantillon présentant des électrons non appariés est en équilibre thermodynamique dans un champ magnétique, la répartition des électrons dans les deux niveaux d'énergie est définie par la statistique de Boltzmann

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left[-\frac{g \beta H_0}{kT}\right]$$

où n_1 et n_2 sont respectivement les densités de population des niveaux supérieur et inférieur. Le niveau inférieur se trouve ainsi le plus peuplé.

L'échantillon entre en résonance pour une radiation de fréquence ν d'énergie égale à la différence d'énergie des états électroniques, soit :

$$h\nu = g \beta H_0$$

où h représente la constante de Planck.

Les électrons du niveau inférieur absorbent alors l'énergie de la radiation et sont excités jusqu'au niveau supérieur. Ceux du niveau supérieur émettent au contraire des photons de même fréquence en retombant au niveau inférieur. Dans la mesure où l'équilibre n'est pas sensiblement perturbé, on observe une nette absorption d'énergie puisque la densité de population est plus forte au niveau inférieur. Evidemment pour que le régime reste stationnaire, il faut faire intervenir le phénomène dit de "relaxation" par lequel les électrons excités du niveau supérieur peuvent céder de l'énergie au milieu et retourner au niveau inférieur. Sinon l'absorption d'énergie se poursuivrait jusqu'à ce que les deux niveaux aient même densité de population; dans ce cas aucune nouvelle absorption et par suite aucun signal de résonance ne seraient observés. Ce phénomène de "saturation" est évité en utilisant une radiation excitatrice de faible puissance.

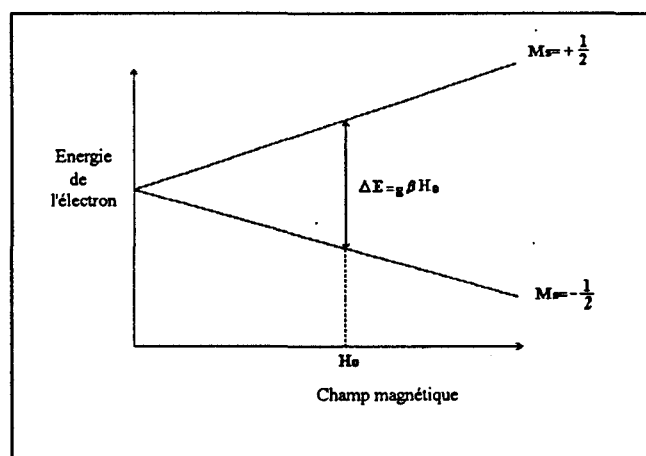


Figure 1: Répartition des niveaux d'énergie d'un électron célibataire en présence d'un champ magnétique.

La détection de signaux de résonance prouve la présence d'électrons non appariés. L'intensité de la raie d'absorption est proportionnelle aux nombres d'électrons non appariés. La mesure quantitative est alors permise par comparaison avec un étalon dont la concentration de spin est connue.

II. Principe de fonctionnement d'un spectromètre Résonance Paramagnétique Electronique

Les éléments fondamentaux d'un spectromètre RPE sont:

- (1) une source de radiation électromagnétique,
- (2) une cellule ou *cavité résonante* contenant l'échantillon à analyser,
- (3) un détecteur mesurant l'absorption de la radiation à travers l'échantillon.

En spectroscopie, la nature et la structure des molécules déterminent généralement les niveaux d'énergie entre lesquels s'effectuent les transitions. Il faut modifier la fréquence de la source pour observer ces transitions. Dans le cas de la RPE, on peut faire varier l'intervalle séparant les niveaux d'énergie en agissant sur le champ magnétique, de sorte que les transitions électroniques peuvent être détectées par balayage du champ magnétique avec une source de radiation monochromatique. Une telle méthode est de pratique courante car il est difficile d'opérer, aux fréquences élevées, par balayage de fréquence de la source en présence d'un champ magnétique constant.

La figure 2 donne le schéma de principe d'un spectromètre RPE.

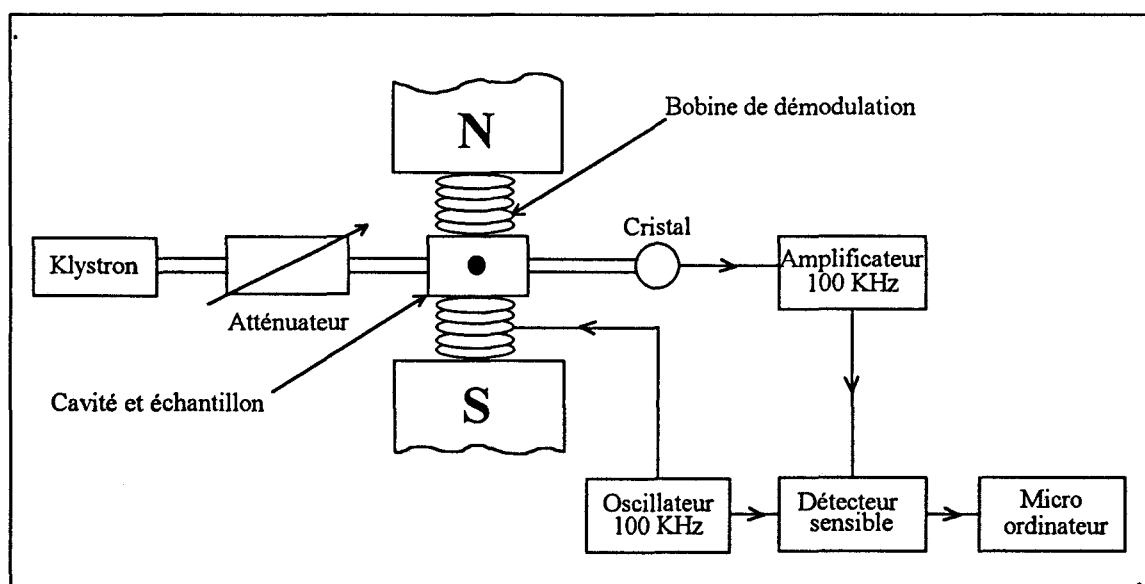


Figure 2: Schéma de principe d'un appareil de Résonance Paramagnétique Electronique.

Dans notre cas, le champ magnétique fourni par l'électroaimant peut être compris entre 200 et 23000 Gauss. Dans le cas des radicaux libres, il faut des champs de l'ordre de 3200 Gauss pour une source radiative de fréquence 9 GHz. Cette fréquence est obtenue

grâce à un oscillateur klystron de fréquence généralement comprise entre 9 et 10 GHz, intervalle de fréquence correspondant au domaine des microondes. L'énergie de la radiation est transmise le long d'un tube métallique rectangulaire appelé *guide d'onde*.

L'orientation de la cavité dans l'entrefer de l'électroaimant est telle que le vecteur magnétique du champ de micro-onde induisant les transitions entre les niveaux d'énergie de l'électron célibataire est perpendiculaire au champ magnétique principal H_0 . L'énergie de la micro-onde dans la cavité est contrôlée par un détecteur à cristal dont les variations de courant, qui correspondent aux variations d'énergie dues à l'absorption de l'échantillon paramagnétique, peuvent être amplifiées et observées sur un oscilloscope.

Pour obtenir un signal de résonance, on augmente progressivement le champ magnétique par balayage linéaire jusqu'à la valeur critique H_0 satisfaisant à la condition de résonance:

$$h\nu = g \beta H_0$$

L'énergie est alors absorbée par l'échantillon et on note une variation de courant du détecteur à cristal.

Dans la pratique, on améliore considérablement la sensibilité en ajoutant autour de la cavité une paire de bobines d'Helmoltz alimentées par un oscillateur de fréquence. Au champ magnétique se superpose alors une **modulation sinusoïdale d'amplitude variable**. Si cette dernière est suffisamment faible par rapport à la largeur de la raie d'absorption RPE, le signal reçu par le détecteur micro-onde est proportionnel à la pente de la raie puisque le balayage du champ se poursuit au cours de la résonance. Le signal observé correspond donc à la dérivée première de la raie d'absorption par rapport aux variations du champ; le centre de la raie est alors le point d'intersection du spectre de la dérivée première.

III. Etude spectroscopique des espèces labiles détectées.

1. Règles de sélection.

Considérons l'interaction d'un électron non apparié, dont le spin est égal à 1/2, avec un noyau. L'énergie de l'électron va varier avec l'orientation du moment magnétique du proton, ce dernier pouvant être parallèle ou antiparallèle au champ magnétique. Il en résulte des niveaux d'énergie différents (figure 3).

$$\Delta M_S = \pm 1/2$$

$$\Delta M_I = 0$$

M_S correspond au nombre quantique magnétique de spin et M_I au nombre quantique magnétique du noyau dont la valeur est $\pm 1/2$ pour le proton. Il existe ainsi, dans l'exemple de la figure 3, deux transitions possibles satisfaisant aux règles de sélection et deux valeurs du champ magnétique pour lesquelles il y a résonance.

2. Détermination du champ magnétique de résonance des espèces paramagnétiques détectées.

Dans les flammes, les concentrations des espèces labiles sont relativement faibles. Pour déterminer les paramètres spectroscopiques des espèces présentes dans la flamme, nous avons effectué une étude préalable en créant les radicaux en grande quantité par décharge micro-onde dans des mélanges synthétiques.

Afin de localiser le signal d'absorption d'une espèce, nous avons utilisé les formules empiriques données par Westenberg (1973). Elles fournissent la valeur du champ de résonance en fonction de la fréquence du klystron (tableau 1).

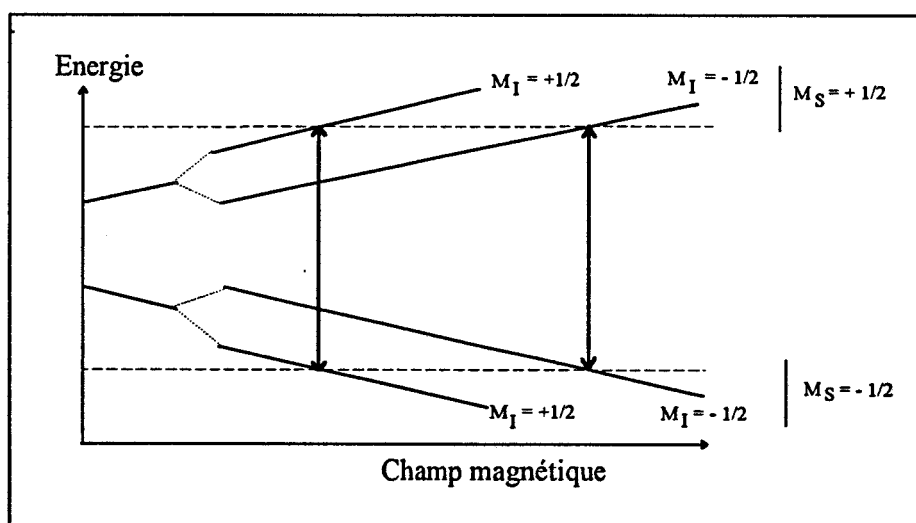


Figure 3: Diagramme des niveaux d'énergie résultant de l'interaction d'un électron non apparié et d'un proton dans un champ magnétique. Les transitions permises sont indiquées par des flèches.

Espèce	Raie	Relation empirique (ν = fréquence de résonance en MHz)
H	A	$H_A \approx 0,3568.\nu - 275$
	B	$H_B \approx 0,3568.\nu + 235$
O		$H \approx 0,4760.\nu$
Cl		$H \approx 0,5356 \nu$
	B	$H \approx 0,5356 \nu - 164$
O ₂	E	$H_E \approx 6088 + \frac{(\nu - 9477)}{1,74}$
OH	A,B	$H \approx \frac{(\nu - 1666)}{1,309}$
NO		$H \approx 0,9193 \nu$

Tableau 1: Expressions empiriques proposées par Westenberg (1973) pour la détermination du champ magnétique de résonance des espèces H, O, Cl, OH, O₂ et NO.

IV. Choix des conditions spectroscopiques.

La détection d'un signal par Résonance Paramagnétique Electronique nécessite la connaissance de nombreux paramètres spectroscopiques. La fréquence de la source radiative, la puissance de la radiation micro-onde et l'amplitude de modulation du signal sont les paramètres essentiels qui doivent être déterminés avec précision pour effectuer la mesure quantitative des espèces paramagnétiques.

1. Fréquence de l'oscillateur Klystron ν .

La Fréquence de la source radiative dépend de la cavité résonante utilisée et de la forme de la sonde d'échantillonnage qui traverse la cavité. Elle est contenue dans la bande X (9 - 10 GHz) du domaine des micro-ondes. Dans nos conditions expérimentales, la fréquence de la source radiative est de 9,18 GHz.

2. Puissance de la radiation micro-onde P.

Envisageons le phénomène d'absorption de la puissance de la radiation micro-onde créant la transition entre deux niveaux Zeeman de population N_1 et N_2 . Lorsque la puissance micro-onde est trop élevée il se produit le phénomène de saturation pour lequel il ne se passe aucun changement dans le niveau de puissance. Lorsque la puissance micro-onde (exprimée en milliwatt) augmente, le signal croît d'abord linéairement - on est alors dans les bonnes conditions d'étude - jusqu'à atteindre un maximum. Puis le signal décroît pour des puissances plus élevées. Ce phénomène de saturation crée un élargissement et une distorsion de la raie RPE. De plus, le phénomène de saturation se produit à puissance plus grande lorsqu'on travaille à pression plus élevée. Les figures 4 et 5 illustrent le phénomène de saturation observé dans le cas des espèces paramagnétiques étudiées: H, O, Cl, O₂, OH et NO. Pour pouvoir effectuer des mesures quantitatives en conservant un maximum de sensibilité, il est donc indispensable de choisir pour chaque espèce détectée la puissance de la radiation micro-onde la plus élevée sur la partie linéaire de la courbe Aire du signal = f (P^{1/2}).

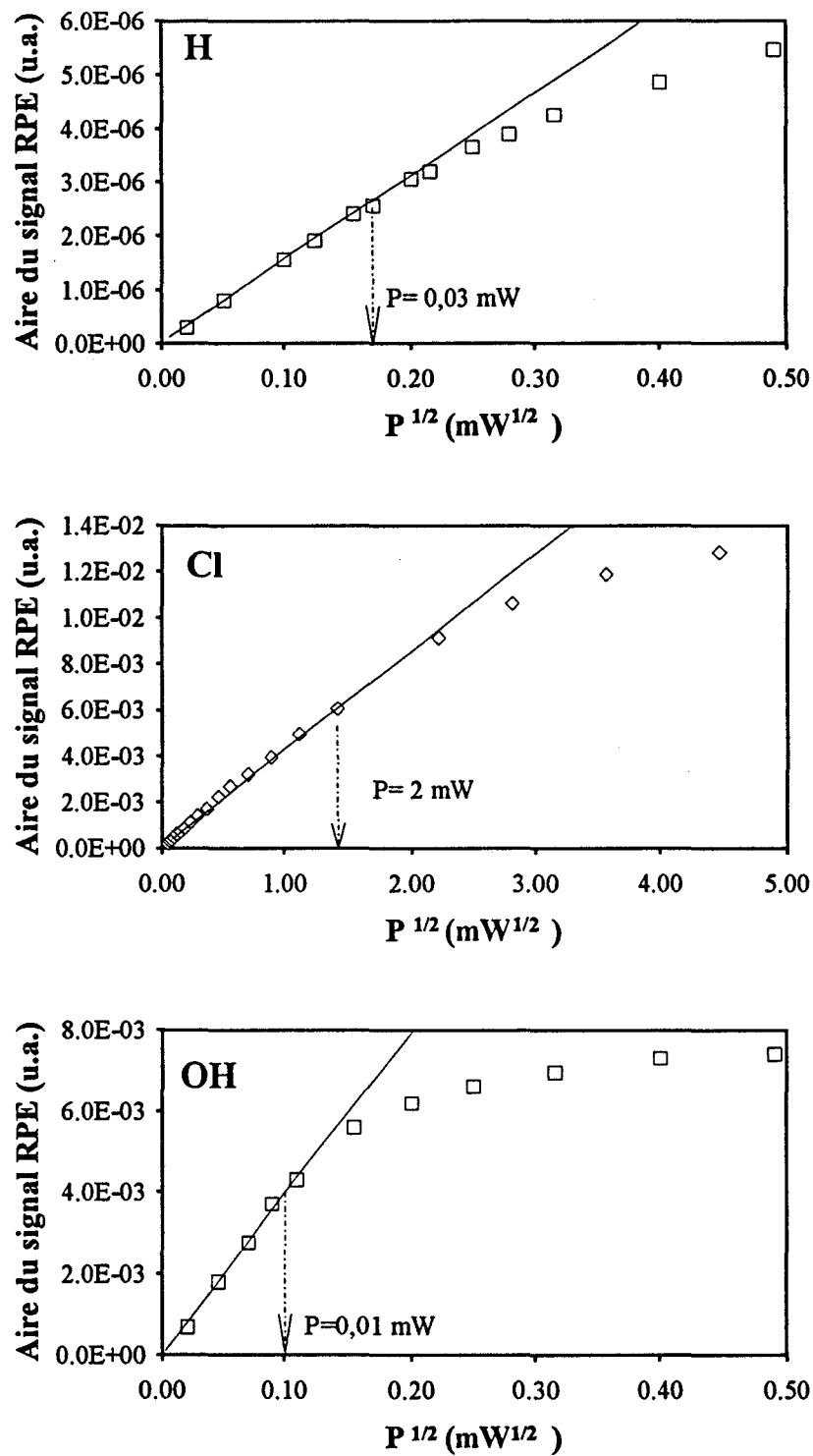


Figure 4: Courbes d'évolution de l'aire du signal RPE en fonction de la racine carrée de la puissance de la radiation micro-onde dans le cas des espèces H, Cl et OH.

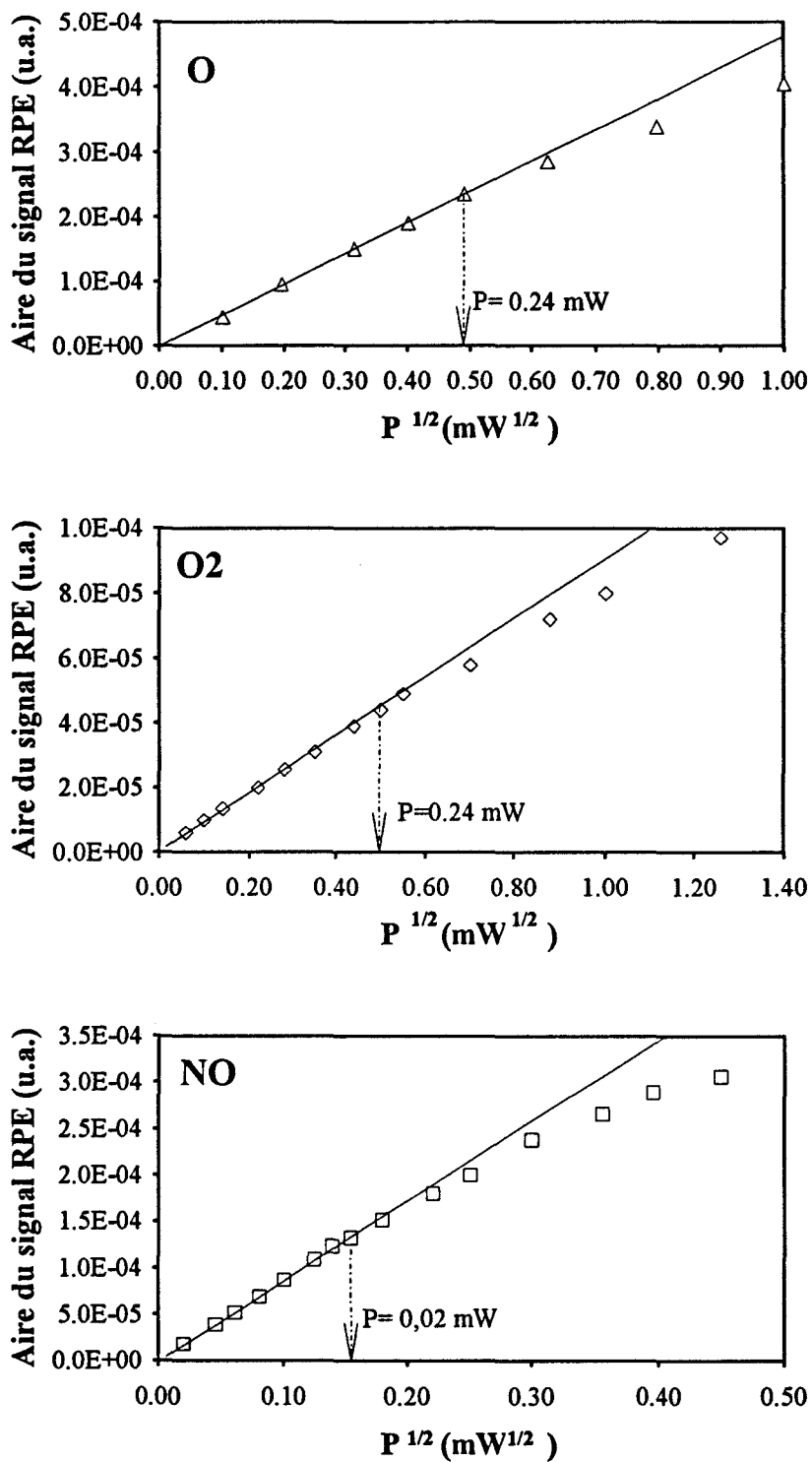


Figure 5: Courbes d'évolution de l'aire du signal RPE en fonction de la racine carrée de la puissance de la radiation micro-onde dans le cas des espèces O, O₂ et NO.

3. Amplitude de modulation du signal.

L'enregistrement d'un signal RPE est réalisé en modulant le champ magnétique ce qui crée, par rapport à une méthode directe de mesure du signal, une augmentation du rapport signal sur bruit. Cette technique consiste à superposer au champ magnétique un petit signal modulateur d'amplitude variable et à lui faire parcourir le domaine de la courbe de résonance centré sur le champ de résonance de l'espèce étudiée. En sortie de détecteur apparaît, à la fréquence du signal modulateur, un signal ayant une amplitude qui varie proportionnellement à la pente de la courbe de résonance. Etant donné que la phase du signal diffère de 180° avant et après le sommet de la courbe de résonance, à la suite d'une démodulation de phase, on observe la dérivée de la courbe d'absorption. Lorsqu'on augmente l'amplitude du champ modulateur, on constate une augmentation de l'aire du signal, puis un phénomène de saturation ainsi qu'une déformation de la courbe d'absorption. On doit donc se placer dans des conditions d'étude telles que l'amplitude du signal RPE croît linéairement avec l'amplitude de modulation (figure 6).

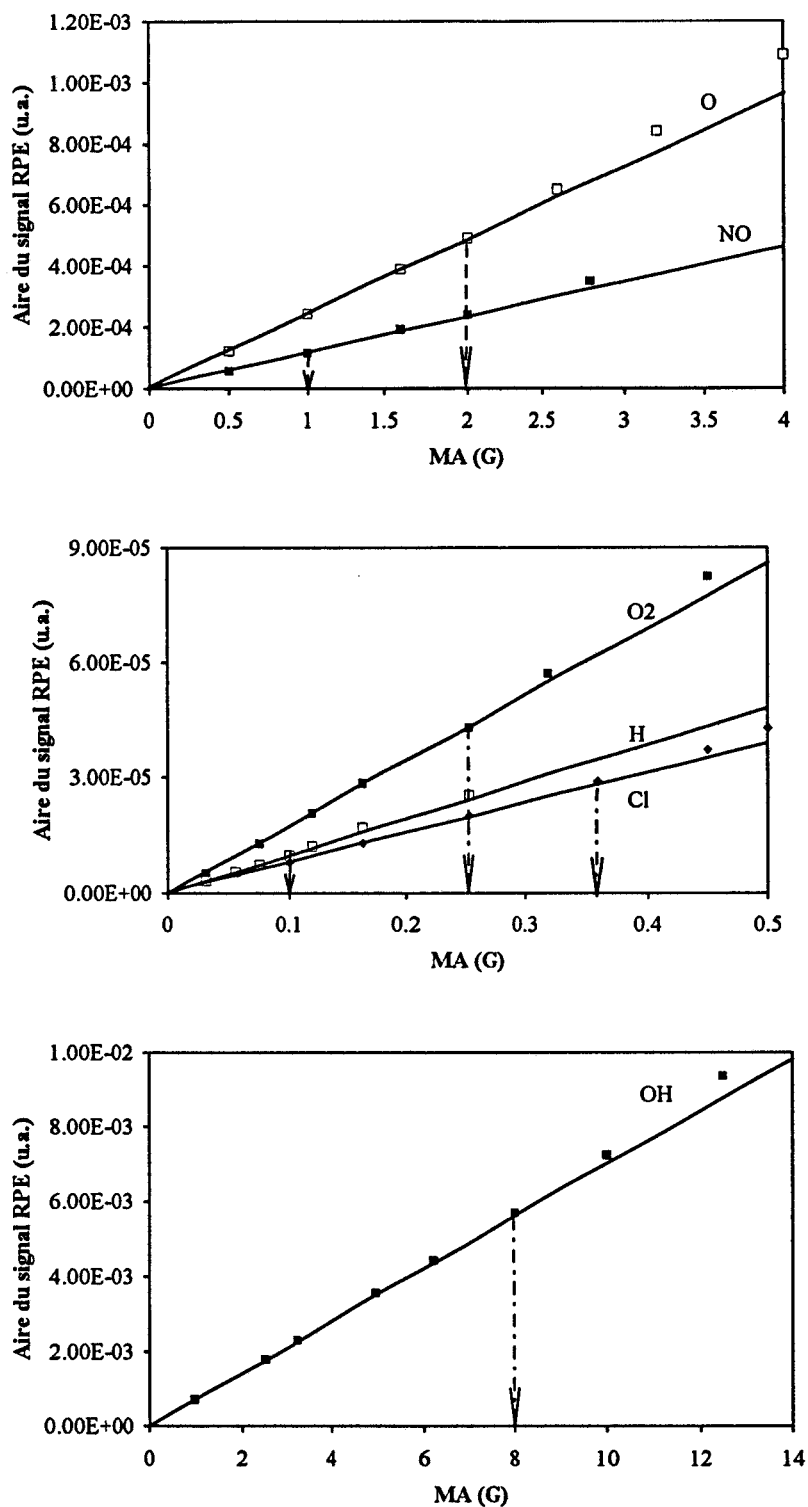


Figure 6: Courbe d'évolution de l'aire du signal en fonction de l'amplitude de modulation (MA) dans le cas des espèces H, O, OH, Cl, O₂ et NO.

V. Facteurs de calibrage des espèces labiles détectées.

Dans le cas de l'oxygène moléculaire (la raie E), des atomes d'oxygène, d'hydrogène, de chlore et de la molécule de monoxyde d'azote (la raie D), le facteur Q est directement tiré des tables (Tableau 2).

Espèce paramagnétique Etat	Raies	Facteur de calibrage	Q _{Total} utilisé
H $2S_{1/2}, J=1/2$	A, B	$Q_A = Q_B = 2,00$	$Q_H = 2,00$
O $3P$		$Q_O = 0,206$ (sextet; 300 K)	$Q_O = 0,206$
Cl $3P_{3/2}, J=3/2$	B	$Q_B = 3,00$	$Q_{Cl} = 3,00$
O ₂ $3\Sigma_g$	E	$Q_E = 55,4$ (300 K)	$Q_{O_2} = 55,4$
OH $2\Pi_{3/2}, J=3/2$	A, B	$Q_A = Q_B = 202 \frac{\beta^2}{2\mu_{OH}^2}$ (Triplet, 300 K)	$Q_{OH} = 0,157$
NO $2\Pi_{3/2}, J=3/2$	A, B, C, G, H, I	$Q_I = 6,78 \cdot 10^3 \frac{\beta^2}{2\mu_{NO}^2}$ (doublet, 300 K)	$Q_{NO} = 117$ (9 raies)
	D, E, F	$Q_{II} = 5,09 \cdot 10^3 \frac{\beta^2}{2\mu_{NO}^2}$ (doublet, 300 K)	$Q_D = 8,76$

β = magnéton de Bohr

μ = moment dipolaire magnétique permanent

$\mu_{OH} = 1,66$ Debye, $\mu_{NO} = 0,158$ Debye

Tableau 2: Facteurs de calibrage des espèces paramagnétiques détectées par RPE.

Dans le cas du radical hydroxyle, puisqu'on intègre sur les raies A et B, il faut calculer le facteur de calibrage Q_{OH} (Q total). On peut écrire la relation suivante:

$$N_{OH} = Q_A A_A = Q_B A_B = Q_{OH} A_{OH}$$

avec:

Avec N_{OH} = Concentration en radical hydroxyle OH,
 Q_A, Q_B = Facteurs de calibrage des raies A et B du spectre de OH,
 A_A, A_B = Aire sous pic des raies A et B.

d'autre part: $A_{OH} = A_A + A_B =$ aire sous pic du spectre de OH

d'où l'on tire: $Q_{OH} = \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} = \frac{Q_A}{2} = \frac{Q_B}{2}$

et par conséquent: $Q_{OH} = 101 \frac{\beta^2}{2\mu_{OH}^2}$

Un calcul analogue conduit à la détermination de Q_{NO} pour l'ensemble des neufs raies A, B, C, D, E, F, G, H et I du spectre de NO (Tableau 2).

$$Q_{NO} = 0,68.10^3 \frac{\beta^2}{2\mu_{NO}^2}$$

et en ce qui concerne la raie D utilisée pour le calibrage:

$$Q_D = 5,09.10^3 \frac{\beta^2}{2\mu_{NO}^2}$$

